

INCORPORACIÓN DE RESIDUOS DE CAUCHO VULCANIZADO POS  
INDUSTRIAL OBTENIDOS POR TRITURACIÓN MECÁNICA A MEZCLAS  
PURAS DE EPDM

NELSON CASTAÑO CIRO

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN REALIZADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA.

DIRECTOR:  
INGENIERO LUIS SANTIAGO PARÍS  
PROFESOR – INVESTIGADOR

MEDELLÍN  
UNIVERSIDAD EAFIT  
INGENIERÍA DE PRODUCCIÓN  
2012

## CONTENIDO

	Página
Lista de tablas	4
Lista de figuras	5
RESUMEN	7
Introducción.	8
1. ESTADO DEL ARTE DE LOS VULCANIZADOS DE EPDM RECICLADO	9
2. PROCESOS DE RECICLADO DE CAUCHO	12
2.1. Procesos químicos	13
2.2. Procesos termoquímicos	15
2.3. Procesos mecánicos	16
2.4. Procesos de irradiación	18
2.5. Procesos biológicos	20
3. RECICLADO DE EPDM	21
3.1. Desarrollos en el caucho EPDM regenerado	21
3.1.1. Investigaciones fundamentales o en pequeña escala	21
3.1.2. Proceso termo-mecánico	22
3.1.3. Desvulcanización del EPDM por microondas	23
3.1.4. Desvulcanización ultrasónica del EPDM	23
3.2. Desecho de caucho molido de EPDM como carga	24
4. CONSIDERACIONES GENERALES	27
4.1. Planteamiento del Problema	27
4.2. Hipótesis General	28
4.3. Premisas Específicas	28
4.4. Justificación del Proyecto	29

	Página
4.5. Impacto Científico y Tecnológico	30
4.6. Impacto Social y Económico.	31
4.7. Objetivo General	31
4.8. Objetivos Específicos	31
4.9. Metodología	32
5. PARTE EXPERIMENTAL	33
5.1. Análisis de malla	44
5.2. Análisis termogravimétricos, TGA	45
5.3. Análisis de fluidez.	50
5.4. Viscosimetría Mooney	52
5.5. Análisis reométricos.	52
5.6. Resistencia a la tensión/elongación.	60
5.7. Dureza Shore A	63
5.8. Resistencia a la abrasión.	65
5.9. Densidad.	65
5.10. Deformación remanente por compresión “Compression set”.	66
5.11. Análisis de costos	67
6. CONCLUSIONES	69
7. RECOMENDACIONES, FUTUROS ESTUDIOS.	72
8. BIBLIOGRAFIA	74

## LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1 Energía de los enlaces de reticulación	21
Tabla 2 Propiedades físicas del caucho EPDM reciclado	23
Tabla 3 Fórmulas empleadas en el estudio	33
Tabla 4 Ciclo de mezclado en Bánbury	43
Tabla 5 Fórmulas empleadas en el estudio	44
Tabla 6 Porcentajes de ingredientes de las mezclas P-EPDM	49
Tabla 7 Datos para los análisis de las curvas reométricas	56

# INCORPORACIÓN DE RESIDUOS DE CAUCHO VULCANIZADO POS INDUSTRIAL OBTENIDOS POR TRITURACIÓN MECÁNICA A MEZCLAS PURAS DE EPDM

## RESUMEN

En este trabajo se hace inicialmente un estudio del estado del arte de los vulcanizados de EPDM reciclado y posteriormente se explican los principales procesos de reciclado de cauchos en general, pasando por los procesos químicos, termoquímicos, mecánicos, por irradiación y, finalmente, los biológicos. Luego se entra más al detalle al proceso de reciclado de EPDM; en donde se explican los últimos desarrollos e investigaciones en este tema, tales como los procesos termo-oxidativos, desvulcanización por microondas y ultrasonido y por desechos de caucho molido como carga.

Se hace un análisis de los problemas que se presentan actualmente con los desechos sólidos, y con base en lo anterior se plantea una justificación y los impactos que puedan tener en nuestro medio.

Posteriormente se detalla la parte experimental con la explicación teórica de ensayos elaborados para desarrollar el presente estudio.

Mas adelante se presentan los resultados y las conclusiones y recomendaciones con base en los resultados obtenidos.

## INTRODUCCIÓN

Los desechos de los productos de caucho, los cuales no son biodegradables, causan serios problemas de disposición. Una simple y muy amigable opción ambiental de reciclado es la mezcla del polvo de desecho del caucho con caucho virgen [1-4]. Hay diferentes reportes en el uso del triturado del caucho de las llantas como material de relleno en el caucho virgen [5], como modificadores de impacto en los termoplásticos [6-8], y en la preparación de los elastómeros termoplásticos [9,10]. También se han reportado estudios sobre el efecto del caucho recuperado en el comportamiento en el mezclado, las características de curado y en las propiedades mecánicas en el caucho virgen como el NR y el SBR [11-13].

La incorporación del caucho recuperado en altas concentraciones en la matriz del material virgen se ha reportado como un efecto de deterioro en las propiedades de los vulcanizados [16-17]. Esto es debido tanto a un tamaño de partícula grande del caucho recuperado, resultando en una concentración de esfuerzos, como también debido a una superficie suave y lisa del caucho recuperado, resultando en una poca interacción o pobre adhesión entre el caucho recuperado y el material virgen. Se han hecho recomendaciones acerca de la modificación de la superficie para mejorar estas dificultades [18-20].

Dentro de todo el caucho sintético para uso general, el EPDM es único en el sentido que es altamente resistente a los efectos medioambientales y puede ser cargado con altas dosis de cargas y de plastificantes. El EPDM constituye alrededor del 63% de los cauchos para aplicaciones que no sea en llantas usados en la industria automotriz. Noordermeer y sus colaboradores [21] estudiaron el reciclado termoquímico de los vulcanizados de EPDM con la ayuda de disulfuros. Baranwal y colaboradores [17] estudiaron el efecto de la incorporación del caucho EPDM recuperado criogénicamente en la matriz virgen de EPDM y reportó que las partículas de tamaño grande ( $> 80$  de malla), resultan en una drástica caída en las propiedades de los vulcanizados. Esta presentación de resultados consiste de tres secciones: la primera en la preparación y caracterización del polvo de caucho. La segunda sección consiste en el estudio de los resultados en la utilización del

polvo de caucho en las propiedades de procesamiento como material de relleno en el compuesto de caucho y en la tercera sección se presentan y analizan los resultados de la interacción del polvo de caucho en las propiedades mecánicas del producto vulcanizado. La fuente del polvo de caucho pos industrial de EPDM fue suministrada por una compañía que fabrica perfiles en EPDM en aplicaciones para ventanas exteriores.

## 1. ESTADO DEL ARTE DE LOS VULCANIZADOS DE EPDM RECICLADO

Un material de caucho se compone de macromoléculas (polímeros), en las cuales su comportamiento está influenciado por su carácter de contener largas cadenas. Estas mismas son flexibles; los átomos de carbono son capaces de girar alrededor de su eje, permitiendo que las cadenas macromoleculares se tuerzan en conformaciones distintas. En consecuencia, pueden ocurrir enredos entre estas cadenas. El material se considera como un “líquido”, pero muy viscoso que incluso puede tener la apariencia de un “sólido” muy elástico. El curado (o vulcanización) es un proceso de formación de una red entre las cadenas macromoleculares de reticulación. Después del curado, el caucho tiene una forma fija y no puede fluir más, debido a las reticulaciones, que anclan las cadenas de polímero entre sí y evitan que se deslicen entre sus lados. Por lo tanto, en contraste con lo que ocurre en los procesos de reciclado de los termoplásticos, no es posible procesar el caucho curado sólo por calentamiento y para darle una nueva forma.



Figura 1 – Montañas y pilas de llantas.

Aproximadamente el 70% del caucho producido en el mundo es usado en llantas. Entre todas las posibles formas de manipular las llantas pos consumo (tales como la

trituration y la recuperación de energía), uno común es verterlo en un relleno sanitario, creando pilas y montañas de llantas (figura 1). Estas pilas de llantas pueden causar peligros de incendios y permitir alimentación para roedores y otras plagas, causando peligros para la salud [22]. Lo que se desea es un método de reciclado más amigable ambientalmente.

El caucho de EPDM es un copolímero de Etileno y Propileno, con un dieno como un co-monómero, el cual introduce una insaturación en la macromolécula. La última letra “M” se refiere al tipo de polimetileno ( $-(CH_2)-$ ) en el esqueleto de acuerdo a la nomenclatura dada en la norma ISO 1629 [82]. El EPDM usualmente es producido en un solvente de hidrocarburo (por ejemplo, hexano), o en una suspensión (en propano). La elaboración del EPDM está basada en la catálisis de Ziegler – Natta, usando compuestos de vanadio ( $VOCl_4$  o  $VOCl_3$ ) como catalizador con un alquil aluminio halógeno ( $Et_2AlCl$  o  $Et_3Al_2Cl_3$ ) como un co-catalizador. El peso molecular promedio del EPDM cae entre 30 000 y 150 000, dependiendo de las variables de polimerización y de la relación de etileno:propileno: dieno. La estructura molecular del EPDM se muestra en la figura 2 [2,3]

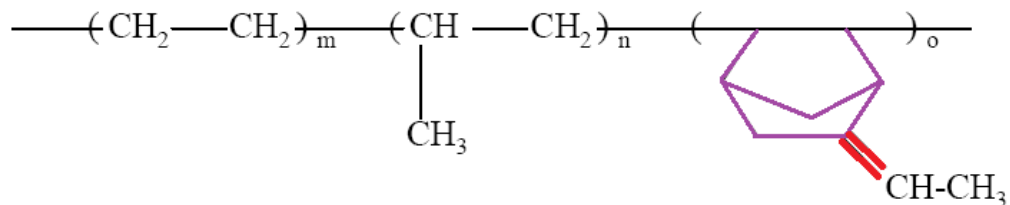


Figura 2 – Fórmula estructural del EPDM conteniendo ENB

Han sido investigados un amplio rango de dienos como tercer monómero, en los cuales sólo dos son de uso comercial actualmente [23,25]: 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) y el dicitlopentadieno (DCPD). Los dienos son tan estructurados que sólo uno de los dobles enlaces polimerizará, mientras que el doble enlace remanente actúa como reticulador con el azufre [23]. Este último doble enlace quedará pendiente (colgante) del esqueleto de la cadena. Debido a lo anterior, el EPDM tiene una excelente resistencia al calor, al oxígeno y al ozono. Aún continúan las investigaciones en EPDM, teniendo como objetivo productos de más alta calidad y de menor precio. Recientemente, hay una

tendencia para producir EPDM con la tecnología de los catalizadores de metallocenos, la cual resulta en productos más limpios y de una mas alta eficiencia en la producción.

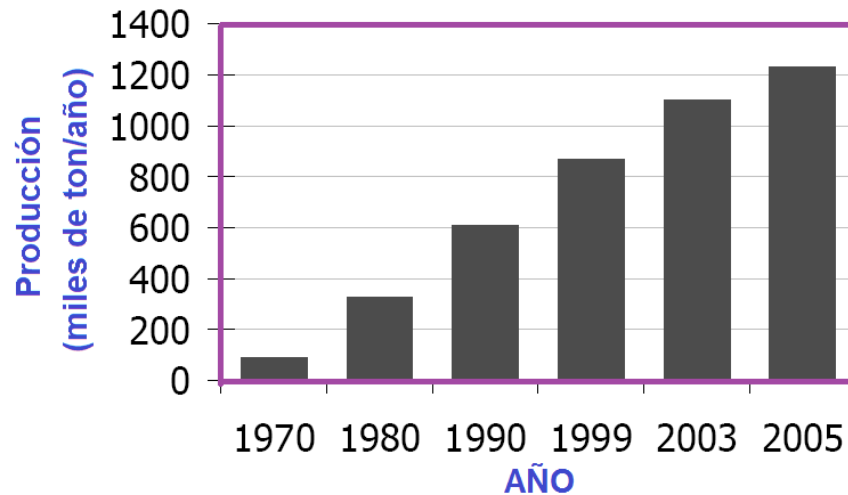


Figura 3 – Consumo mundial de EPDM

El EPDM es el elastómero de mayor crecimiento desde su introducción en 1963 (figura 3) [23,26-28]. Este representa el 7% del consumo mundial de caucho y es el más ampliamente usado en las aplicaciones no-llantas. Esto es debido a su excelente resistencia al ozono cuando se compara con el caucho natural y sus homólogos sintéticos (caucho isopreno/IR, caucho estireno butadieno/SBR). Paralelamente, el EPDM también puede ser extendido con cargas y plastificantes a niveles extremadamente altos y seguir dando buena procesabilidad y buenas propiedades en los productos finales, lo cual es una buena ventaja en materia de precios. Más aún, tiene una excelente resistencia al oxígeno, buenas propiedades eléctricas, absorción mínima de humedad, excelente resistencia al ambiente y a los químicos, buen “compression set” y muy buena resistencia a la fatiga dinámica. El principal uso del EPDM (más de un tercio de su producción mundial [29]) es en aplicaciones automotrices tales como en la producción de perfiles, empaquetaduras y sellos; en el sector de la construcción y edificios tal como perfiles, láminas para techos y sellos; en los cables y alambres como aisladores y revestimientos. El EPDM también es usado en mezclas en cauchos para propósitos generales para mejorar la resistencia al ozono en productos tales como cintas de recubrimiento y material termoplástico usados para aplicaciones exteriores automotrices (bumpers y paneles) [23]. Contrario a las otras

partes de los carros, llamadas llantas, el caucho EPDM ha recibido mucho menos atención concerniente al problema de reciclado.

## 2. PROCESOS DE RECICLADO DE CAUCHO.

Desde que las llantas y otros productos de caucho han sido producidos y usados, hay un problema con los desechos o de las partes usadas. Un ejemplo muy reconocido son las llantas pos consumo. Más aún, los desperdicios del caucho en el proceso de producción de diferentes productos o residuos pos industriales (algunas veces del orden de 10%) constituyen un problema. Debido a los cambios en la legislación, el caucho producido y la sociedad de consumo está cada vez más urgida a considerar las posibilidades de reciclado de una u otra forma. Esta legislación se impone a la industria automovilística, por ejemplo, reciclar el 95% de todo el peso de los restos de carros desde el 2015 en adelante. Como un resultado, la industria del caucho no puede escapar del reciclado de los productos de caucho usado en los automóviles.

Hoy en día, el reciclado de caucho incluye todos los procesos en donde los desechos de caucho son transformados en una forma reutilizable para producir nuevos artículos o servicios. Uno de los más antiguos procesos de reciclado de caucho es el llamado “proceso calentador/bandeja” (heather/pan process), que fue inventado 15 décadas atrás por Hall (1858) [30,31]. Desde entonces, han sido propuestos y estudiados numerosos métodos en el campo del reciclado del caucho [32,33]: uso repetido (re – uso y reencauchado), reciclado físico (recuperación, trituración y activación de superficie), recuperación de los químicos base (pirolisis, gasificación e hidrogenación) y reciclado de energía (incineración). En la mayoría de los métodos de reciclado estudiados son aplicadas altas temperaturas y presiones.

La trituración es considerada un método de reciclado físico del caucho. El caucho reciclado grueso puede ser usado como una carga de reforzamiento en productos nuevos. En este respecto, se ha encontrado útil la activación superficial de los trozos de caucho para mejorar la resistencia de los enlaces con otras partículas de caucho o de la matriz a su alrededor. De otro lado, su uso repetido constituye, debido al muy bajo precio de las llantas nuevas, una solución difícil para el problema de los desechos y el reencauchado solamente sucede a muy pequeña escala [34].

El proceso de reciclado de caucho continúa desarrollándose, apuntando a la reutilización del caucho tan cerca como sea posible a su forma de material virgen. Este tipo de método de reciclado en donde el caucho es reusado en la forma del material virgen es llamado desvulcanización (o regeneración). Durante la desvulcanización, las reticulaciones del caucho son rotas, frecuentemente por escisión de la cadena. El producto puede ser revulcanizado/recurado para formar nuevos artículos de caucho. Desafortunadamente, no está disponible por el momento un proceso selectivo que solamente rompa los enlaces sin romper la cadena principal. El caucho desvulcanizado tendrá una estructura molecular diferente comparada con el caucho no vulcanizado (ver la figura 4). Debido a su amplia distribución de peso molecular, el producto revulcanizado tendrá más bajas propiedades mecánicas en comparación con el producto del caucho virgen. Más aún, las condiciones de la revulcanización pueden también ser influenciadas por el cambio en el peso molecular.

El proceso de la desvulcanización, en donde la destrucción de la reticulación toma lugar, puede ser clasificado en 5 grupos:

1. Químicos
2. Termoquímicos.
3. Mecánicos.
4. Irradiación
5. Biológicos

#### 2.1. Procesos químicos.

Un proceso típico es mezclar el polvo de caucho con un peptizante y un agente regenerante [36]. Este último es usado para romper la red del caucho. En la mayor parte del tiempo, este método es combinado con energía mecánica y/o energía térmica para acelerar el proceso. Los agentes de regeneración más comúnmente usados son los disulfuros, por ejemplo, el aril disulfuro como el difenil disulfuro, tiofenoles y sus sales de zinc y los mercaptanos. Estos compuestos son arrancadores de radicales: estos reaccionan con los radicales generados por escisión de la cadena o de la reticulación y previenen la recombinación de las moléculas [32,37]. Las típicas concentraciones para los agentes de regeneración son 0.5% a 4% en peso. Los peptizantes disponibles son principalmente aceites aromáticos con altos puntos de ebullición.

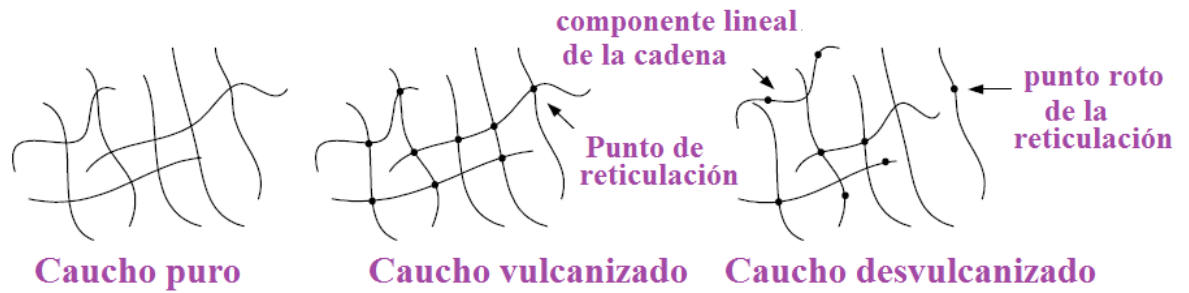


Figura 4- diferencias de las estructuras entre el caucho puro virgen, el vulcanizado y el caucho desvulcanizado [35].

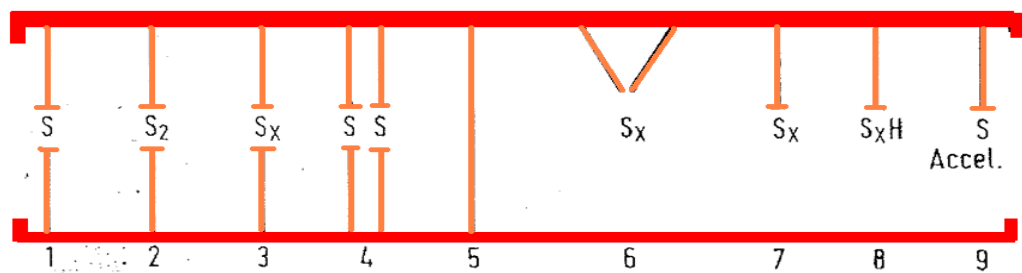


Figura 5 – Diferentes estructuras formadas en la vulcanización. 1. Monosulfídico; 2. Disulfídico; 3. Polisulfídico; 4. Vecinal; 5. Reticulación C-C; 6. Modificación de cadenas cíclicas de azufre; 7. Cadenas de azufre; 8. Grupos tiol; 9. Enlaces con acelerantes (residuales).

Otros compuestos usados para la escisión de la reticulación/cadena son el 1,8-diazabicyclo (5,4,0) undecano con ácido sulfónico p-tolueno o con tetraetil tiuram disulfuro, trifenil fosfina, dipenteno con cobalto o compuestos de manganeso, sistemas redox, acelerantes de la vulcanización y antioxidantes [30,32]. Otros químicos, los cuales son selectivos para romper los enlaces mono, di y polisulfídicos (figura 5) son las sodas químicas. Ejemplos de tales compuestos son 2-propanetiol/piperidina y trifenilfosfina para romper los enlaces polisulfídicos: 1-hexanetiol y piperidina, aluminohidruro de litio, fenil litio, dibutil fosfito de sodio, di-n-butil fosfito de sodio para romper los enlaces poly y disulfídicos; yoduro de metilo para romper los enlaces mono sulfídicos. La desventaja de las sondas químicas es, no obstante, la toxicidad de los compuestos químicos y la dificultad de la condiciones de la regeneración [36]. La reticulación polisulfídica puede ser también rota con iones hidroxilos en un sistema de dos fases. El polvo de caucho es disperso en agua básica y un cloruro de amonio cuaternario como un catalizador transportador de fase

y transporta los iones hidroxilo a la fase del caucho donde toma lugar la escisión [32]. Otro método de regeneración química es el proceso DeLink [30,38] que involucra el mezclado de polvo fino de desecho de caucho de alrededor de malla 40 con 6 phr de material DeLink en un mezclador abierto o molino de rodillos o en un mezclador interno a temperatura ambiente. El DeLink está compuesto de sal de zinc de dimetilditiocarbamato y mercaptobenzotiazol en una relación molecular de 1:1 a 1:12 disperso en dioles y activado por ácido esteárico, óxido de zinc y azufre. Las propiedades de tensión y la resistencia al desgarre obtenidas mezclando el 30% de este material regenerado con el material virgen son muy similares con aquellas obtenidas con el material virgen.

## 2.2. Procesos termoquímicos.

Para esta clase de proceso, el efecto de calentar es combinado la mayoría de las veces con uno químico para romper los puntos de la reticulación, de este modo se plastifica el desecho de caucho. El proceso de calentado o el de bandeja (Hall, 1858) es uno de los más antiguos en la industria del caucho regenerado [30,31], donde el caucho de desecho es sometido a presión de vapor por alrededor de 48 horas. Desarrollos posteriores de este proceso discontinuo con la ayuda de agentes de regeneración permite acortar este tiempo de reacción (5 a 10 horas a 180°C), el cual sigue siendo demasiado largo para aplicaciones prácticas. Este proceso fue aplicado a un gran número de polímeros: NR (caucho natural), SBR (caucho estireno butadieno), CR (caucho de cloropreno), NBR (caucho de nitrilo, y el IIR (caucho de butilo). Más aún, el equipo necesario es relativamente poco costoso. El Digestor o el proceso Alkali (Marks, 1899) llega a ser importante para la producción de caucho regenerado [31], debido a su habilidad para reciclar caucho reforzado de desecho. La fibra del material de desecho de caucho molido grueso es primeramente removida mezclándolo con álcali, agua, aceite plastificante (y peptizante químico). La mezcla es calentada en un reactor enchaquetado, en un autoclave equipado con un agitador a 180°C – 210°C por 5 a 24 horas [30]. La desventaja de este proceso es el largo tiempo de ciclo y la polución generada de los químicos usados. Las soluciones del digestor deben ser dispuestas por fuera de cada ciclo; el agua de lavado con sus contaminantes de material de caucho fino también causa polución en el agua; el secado y la deshidratación causan polución en el aire y requiere grandes cantidades de energía. Sin embargo, este proceso es atractivo debido a su habilidad para remover la fibra del caucho sin una molienda o

trituration a un tamaño de partícula demasiado pequeña y que puede ser usado equipos relativamente no costosos. Una modificación a este proceso usa un agitador de paleta, un autoclave horizontal en el cual el material de desecho finamente molido, mezclado con agentes peptizantes, es tratado con vapor. La transferencia de calor en este sistema toma lugar más uniformemente a través de las partículas; la polución y los costos se disminuyen debido a que el proceso no requiere soluciones del digestor, no hay lavado y no hay secado extenso.

Recientes desarrollos han apuntado a acortar estos tiempos de reacción. En el proceso de vapor a alta presión [30,31], el material de desecho de molido grueso libre de fibra es mezclado con los agentes de regeneración y es regenerado en el autoclave a alta presión entre 5.6 Mpa y 6.9 Mpa y una temperatura de 280°C por alrededor de 5 minutos. La mezcla de caucho es luego recolectada, secada y moliada. El proceso Engelke mezcla el material de desecho de molido grueso con aceites plastificantes y peptizantes; la mezcla resultante es bajada en cajas en pequeños autoclaves. Esto es calentado a temperaturas muy altas por sólo 15 minutos, después del cual toma lugar el refinamiento y el filtrado [30,32].

### 2.3. Procesos mecánicos.

En el proceso mecánico, es aplicada una acción de cizalladura al material, desgarrando la reticulación. El proceso Lancaster-Bánbury es uno de los más viejos ejemplos [30] en el cual el material de desecho de molienda gruesa libre de fibra es mezclado con agentes de regeneración y es cizallado a una velocidad alta, alta presión interna en un mezclador discontinuo. El material llega a una alta temperatura (alrededor de 250°C) entre 3 min y 12 min y luego es enfriado, refinado y filtrado. La figura 6 muestra el Bánbury; y su efecto en el material de desecho de trituración gruesa se muestra en la figura 7. El proceso de regeneración Ficker usa el mismo concepto pero usa un proceso continuo, un desvulcanizador de doble husillo en vez de un mezclador interno (figura 8).

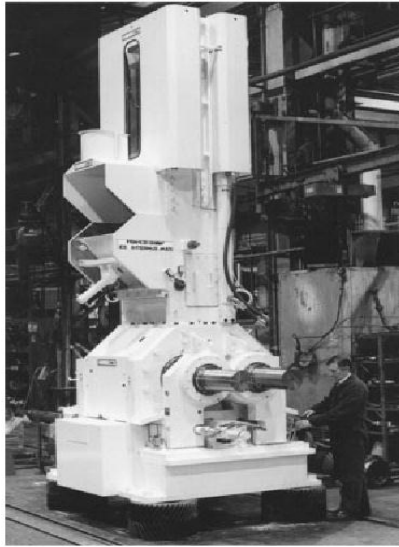


Figura 6 – Mezclador interno –  
Bámbury

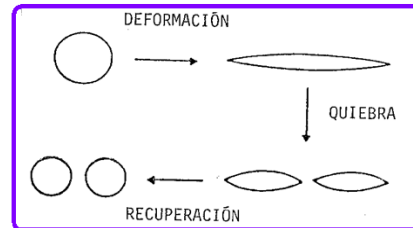
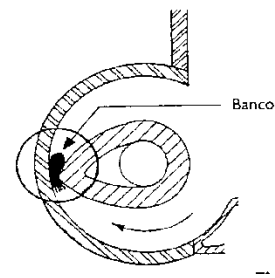


Figura 7 – Efecto de la cizalladura en el  
material de desecho de caucho

Uno de los primeros procesos de regeneración continua desarrollados hacen uso de un “regenerador”, el cual es en esencia una extrusora de mono husillo con un material de alimentación de alrededor 0.6 mm, desecho de caucho libre de fibras. El caucho está sujeto a una acción de alta cizalladura entre el husillo y la camisa de la extrusora. Las temperaturas aplicadas están entre 175°C y 205°C y el tiempo de residencia entre 1 minuto y 3 minutos [31]. El final de la extrusora está en forma de cono. Sólo el material que se ha sido bien plastificado está habilitado para pasar por este cono.

Toyota desarrolló un proceso en el cual el caucho no vulcanizado [39], el caucho de desecho, el aceite de regeneración y el agente desvulcanizante (en una relación 100:30:10:1) son masticados en un molino de rodillos, el cual es un proceso discontinuo (figura 9) que produce un compuesto que contiene el caucho desvulcanizado. El uso de la extrusora para la operación continua, los pasos para la producción, los costos de las labores y el tiempo pueden ser reducidos. El caucho es alimentado alrededor de 10 kg/h, extruidos y enfiados en un baño de agua. Las velocidades de rotación del usillo oscilan entre 100 rpm y 400 rpm y las temperaturas entre 50°C y 400°C en donde sea aplicable.

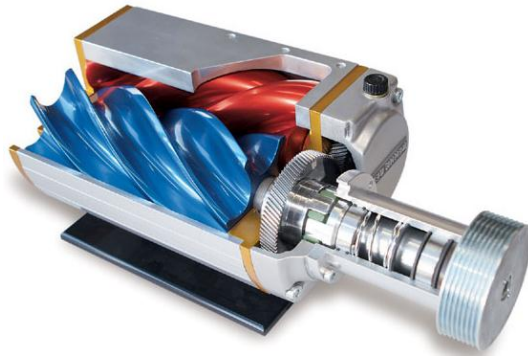


Figura 8 – Extrusora de doble husillo



Figura 9 – Molino de rodillos

Las temperaturas más bajas de 50°C pueden disminuir las velocidades de desvulcanización del caucho de desecho vulcanizado, mientras que las temperaturas superiores a 400°C pueden causar escisión de la cadena principal, como por ejemplo, degradación del caucho. Pueden ser usados varios agentes de regeneración para este proceso de degradación del caucho, y están disponibles de acuerdo a que el rompimiento de la reticulación de azufre sea parcial y de tal manera que permita extender la mezcla tanto del caucho sin vulcanizar y el caucho de desecho y que puedan ser mezclados. Toyota desarrolló otro proceso continuo combinando la pulverización, la regeneración y la desodorización [40]. Este tipo de proceso ha sido ensayado para cuatro clases de cauchos: en llantas basadas en NR, SBR, IIR y en EPDM. Para este proceso, inicialmente el caucho es molido o picado a un tamaño de partícula menor de 5 mm. Las partículas de caucho son trituradas a unas más pequeñas en la zona inicial de la extrusora y calentadas rápidamente a la temperatura de reacción.

#### 2.4. Procesos de irradiación [30, 41-45].

La desvulcanización por microondas es uno de los métodos posibles que involucran la técnica de la irradiación [30,44,46]. El principio de calentamiento por microondas del caucho es discutido fuertemente por Suryanarayanan [46].

El material es calentado en un campo de microondas sólo si este puede absorber las microondas vía rotación del dipolo o por conducción iónica. La rotación del dipolo juega un papel en el calentamiento de los materiales polares tales como el nitrilo o el policloropreno. En contraste, el calentamiento de los materiales no polares, tales como el caucho natural, el SBR y el EPDM es un proceso de calentamiento indirecto. La

presencia de negro de humo en aquellos cauchos no polares hace que sean receptivos a la energía de las microondas. Los iones libres, los cuales existen en la interfase entre las partículas de negro de humo y caucho, son atraídos por campos eléctricos. Su velocidad representa la energía cinética dada por el campo de las microondas. Cuando los iones libres chocan con moléculas no polares, la energía es convertida en energía calórica que es transferida a las moléculas no polares.

El método de vulcanización por microondas fue descrito inicialmente en una patente de Goodyear Tire & Rubber Co [44]. El caucho de molienda gruesa de 6 mm a 8 mm (preferiblemente libre de fibras) es transportado en un sistema de tubo transparente a través de un mecanismo de microondas. El material se calienta rápidamente hasta temperaturas entre 260°C hasta 360°C en segundos. En publicaciones siguientes, Fix [28] discute las ventajas de este método y apunta a que los costos de la desvulcanización de las mangueras y de los neumáticos es sólo una fracción de los costos del compuesto original. En adición, la transformación del desecho a un stock refinado, listo para el refinado, toma lugar en sólo cinco minutos con 90%-95% usualmente de recuperación del caucho. Sin embargo, la planta no es operable debido a los problemas de control del calor [30].

También se ha descubierto [48,49] que por medio de la aplicación de ciertos niveles de ondas ultrasónicas en ciertas amplitudes en la presencia de presión, y opcionalmente calor, la red tridimensional de la reticulación de los elastómeros vulcanizados, puede ser rota. Como una consecuencia, el tratamiento ultrasónico de los cauchos los vuelve suaves y pueden ser reprocesados y conformados de una manera similar tal y como sucede con los cauchos sin vulcanizar. Este proceso es aplicable para el reciclado de varios cauchos incluyendo aquellos de llantas usadas. La desvulcanización ultrasónica puede ser conveniente llevarla a cabo en una extrusora equipada con un mecanismo ultrasónico en el cabezal o en un dado coaxial [41,50-53].

Las partículas gruesas de caucho alrededor de 0.5 mm de tamaño son extruidas y luego pasan a través del dado en donde una bocina da la energía ultrasónica al material (figura 10). La desvulcanización toma lugar en la abertura entre el dado y la bocina. Acá el material se vuelve suave y es apto para fluir nuevamente. La bocina vibra longitudinalmente a una frecuencia de 20 kHz con una amplitud entre 5 micrones y 10 micrones, la cual es suministrada por una fuente de potencia ultrasónica de 3 000 W

equipada con un convertidor y un amplificador. La amplitud del ultrasonido, la velocidad del husillo, la velocidad de alimentación, la capacidad de enfriamiento y la abertura del dado han sido ensayadas con diferentes condiciones. Altas velocidades de flujo y con pequeñas aberturas en el dado da como resultado un incremento en el peso molecular en la parte soluble y un incremento en el contenido del gel. Incrementando la velocidad de flujo resulta en una baja disminución de la densidad de reticulación. La cantidad de los rompimientos de la cadena principal es un parámetro controlable y es dependiente de la presión y del tiempo de residencia. La desvulcanización ocurre muy rápidamente, típicamente entre 0.1 s y 10 s. El tipo de caucho que puede ser desvulcanizado puede ser de tipo polar o no polar. Actualmente el mecanismo de desvulcanización del caucho sobre el tratamiento ultrasónico no es claro. [54].

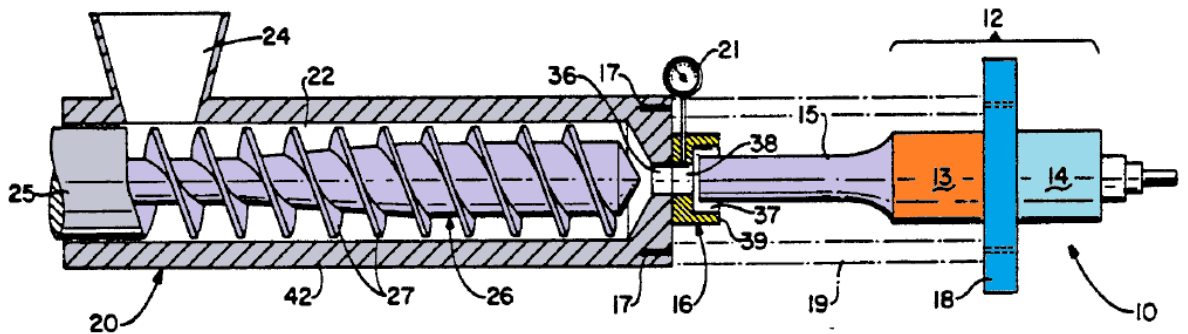


Figura 10 – Configuración de la extrusora para desvulcanización ultrasónica. 13: amplificador, 14: convertidor, 15: bocina, 16: dado [50]

## 2.5 Procesos biológicos.

La desvulcanización biológica usualmente es atractiva haciendo alusión a su alta selectividad. Sin embargo, se necesitan muchos esfuerzos para encontrar el cultivo apropiado para un proceso, en donde se pueda obtener una alta conversión. Los mecanismos quimiolitotrópicos han sido ensayados para la desvulcanización del caucho [30,32,55] en NR y NBR. La bacteria del género *Nocardia* y *tiobacilo* han sido utilizadas para desvulcanizar el NR y el NBR, respectivamente. La desvulcanización sólo fue observada en las superficies de las partículas de caucho sólo de 4.7% del azufre total que fue oxidado a sulfato al cabo de 40 días [56]. Debido a estas restricciones, este proceso está muy lejos de ser aplicable a las aplicaciones industriales.

### 3. RECICLADO DE EPDM.

El reciclado del caucho de EPDM debe involucrar su reprocesamiento en su forma virgen por el rompimiento de las reticulaciones entre las cadenas del polímero (desvulcanización) o el reuso de los desechos de EPDM en una forma útil, como se discuten en los siguientes párrafos.

#### 3.1. Desarrollos en el caucho EPDM regenerado.

Se han derivado esfuerzos para reciclar el caucho EPDM del proceso de reciclado de las llantas. Desafortunadamente, el proceso de reciclado de las llantas es una mezcla básicamente de BR, NR y SBR, los cuales no pueden ser aplicados directamente al EPDM. El calor y la presión son suficientes para regenerar el NR. La adición de plastificantes juega el papel de reducir el tiempo de ciclo y dar uniformidad y un producto altamente desvulcanizado. Los plastificantes (como los sulfuros de alkyl fenol, las aminas aromáticas y los mercaptanos clorados) son aptos para penetrar en el NR y en los enlaces anclados [31]. En contraposición, el reciclado del EPDM muestra diferentes problemas debido a su baja solubilidad en el agente desvulcanizante en el caucho. Otro obstáculo puede ser la presencia de más alto porcentaje de reticulaciones monosulfídicas más estables en el EPDM [57]. Con más detalle, la energía requerida para romper los enlaces monosulfídicos es aproximadamente un 20% más alta que para romper los enlaces polisulfídicos (Tabla 1). Mas detalles en diferentes estudios en EPDM reciclado serán discutidos en los párrafos siguientes.

Tabla 1 – Energía de los enlaces de reticulación

Tipo de vulcanizado	Tipo de enlace a romper	Energía requerida (kJ/mol)
Vulcanizado con azufre	-C-S-	270
	-S-S-	240
Vulcanizado con peróxido	-C-C-	345

##### 3.1.1. Investigaciones fundamentales o en pequeña escala.

Verbruggen y colaboradores, investigaron el efecto de las aminas como agentes desvulcanizantes para el caucho EPDM [59]. Ellos encontraron que satisfactoriamente

puede ser desvulcanizado con diferentes tipos de aminas. En la serie de aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias como también las aminas bencílicas y no se encontró diferencias en la reactividad. El decrecimiento relativo en la densidad de reticulación con las aminas fue comparable con los resultados obtenidos con los disulfuros. La reactividad de las aminas no fue influenciada ni por la basicidad ni por el número de protones atados al átomo de carbono. Sin embargo se sugirió que la presencia de un enlace  $\alpha$ -H fue un factor determinante para la reactividad. El decrecimiento relativo en la densidad de reticulación alcanzado en la desvulcanización se reportó como dependiente de la concentración de los químicos de la desvulcanización. Una alta concentración de aminas deja una disminución más alta en la densidad de reticulación.

### 3.1.2. Proceso termo-mecánico.

Toyota desarrolló una tecnología para una regeneración continua del caucho EPDM en un corto lapso de tiempo (10 minutos) usando una extrusora de doble husillo [35, 60-63]. El proceso de desvulcanización continua usando una extrusora fue posible optimizando varias condiciones, las cuales incluyen la temperatura de reacción, la geometría del husillo, la velocidad rotacional y la cantidad de aditivos tales como los agentes de desvulcanización y el aceite de regeneración. El material de caucho fue cortado típicamente en piezas de alrededor de 1 cm<sup>2</sup> y alimentadas en la extrusora. El aceite y el agente desvulcanizante fueron adicionados al caucho en una relación en porcentaje por peso de 20:6:1 (caucho/aceite/agente desvulcanizante) y la mezcla fue dejada por al menos 24 horas a temperatura ambiente. La extrusora de doble husillo empleada fue de una longitud de 1.2 m de longitud, con una capacidad de salida de 5 kg/h a 20 kg/h. el husillo tiene un diámetro de 3 cm y a una velocidad de rotación hasta de 500 rpm. La temperatura del caucho se fue incrementando rápidamente hasta la temperatura de desvulcanización de 300°C en el proceso. Se encontró que una temperatura de desvulcanización entre 280°C hasta 330°C fue la más preferible para los vulcanizados de EPDM con azufre, mientras que el esfuerzo de cizalladura aplicado el más preferido estuvo entre 1 Mpa y 15 Mpa [64].

Sin embargo, este caucho regenerado de EPDM sólo puede ser usado para partes que no requieran un alto desempeño o una alta apariencia de calidad, tales como cintas de puertas expuestas al ambiente, empaquetaduras de protección, sellos para cubiertas de

faros. Fue posible una adición máxima de un 25% de material regenerado de EPDM al material virgen desde el punto de vista de procesabilidad y de desempeño.

### 3.1.3. Desvulcanización del EPDM por microondas.

La compañía Goodyear Tire & Rubber Company intento desvulcanizar el caucho de desecho de EPDM con energía de las microondas [44,47]. Se generó una frecuencia de microondas de 915 MHz o 2450 MHz y una energía entre 325 kJ/kg y 1404 kJ/kg. El mecanismo de calentamiento del caucho de EPDM por microondas es un mecanismo indirecto de calentamiento. El EPDM por sí mismo es un caucho no polar; es por esto que no absorbe la energía de las microondas. Estas últimas son absorbidas por el negro de humo en el producto del caucho de EPDM, el cual se calienta en las moléculas a su alrededor por conducción. Debido a que el EPDM es, por lo general, altamente cargado con el negro de humo, este puede ser calentado rápidamente en el campo de las microondas. Las propiedades mecánicas después de que las mezclas de EPDM desvulcanizado con material virgen con las microondas no se desvió mucho cuando se comparan con el material puro, tal y como lo muestra la tabla 2. [44,47]. Sumado a lo anterior, y como se menciona en la patente, el material producido por este método puede ser desvulcanizado y revulcanizado por segunda vez sin una pérdida significativa en las propiedades mecánicas.

Tabla 2 – Propiedades físicas del caucho EPDM reciclado [44, 47]

Propiedades físicas	% del caucho desvulcanizado		
	0 %	18%	26%
Resistencia a la tensión, Mpa	8.6	9.2	7.9
Elongación al rompimiento (%)	315	375	330
Dureza Shore A	73	70	71

### 3.1.4. Desvulcanización ultrasónica del EPDM.

Se hizo una investigación en la desvulcanización ultrasónica del caucho de EPDM curado con azufre, conducida por Isayev y colaboradores [65]. El EPDM fue alimentado a una velocidad de flujo de 0.63 g/s a una extrusora, la cual fue precalentada a 120°C. Se montó un mecanismo ultrasónico en la holgura entre la bocina y el plato del dado de la

extrusora (figura 10). El EPDM vulcanizado fue cargado en la tolva. En la extrusora, el material fue comprimido y transportado por el husillo a la zona de desvulcanización. El tratamiento ultrasónico del caucho ocurrió en la holgura entre la bocina y el dado del plato del reactor. La dimensión de la holgura y la amplitud de la onda ultrasónica fueron parámetros de procesamiento y tuvieron una influencia en el grado de desvulcanización. Un incremento en la amplitud ultrasónica y una disminución en el tamaño de la holgura incrementaron el grado de desvulcanización.

Los cauchos de EPDM desvulcanizados fueron re vulcanizados usando la misma fórmula y las mismas condiciones del material virgen. Concerniente a las propiedades dinámicas visco elásticas, se encontró que el caucho de EPDM desvulcanizado fue un material más elástico que el material virgen de EPDM no curado y el caucho de EPDM re vulcanizado es un material menos elástico que el material EPDM virgen en el mismo nivel de la pérdida de módulo. También se encontró que la resistencia a la tensión del caucho re vulcanizado de EPDM fue mucho más alta que los vulcanizados originales con una elongación al rompimiento prácticamente la misma.

Las mediciones de la densidad de reticulación y mediciones de la fracción de gel indican que se obtuvo más desvulcanización a una amplitud más alta para todas las composiciones de cargas. Sin embargo, los cauchos cargados con negro de humo obtuvieron una menor desvulcanización. Debida a que cierta porción de energía ultrasónica fue consumida para romper los enlaces químicos y físicos entre el caucho EPDM y el negro de humo, lo cual posiblemente muestra una más baja energía de enlace que los enlaces químicos en las cadenas del polímero y en las reticulaciones. Las propiedades mecánicas de los re vulcanizados se deterioraron con el incremento en la concentración de negro de humo debido a que las cargas se desactivan con el tratamiento ultrasónico.

Se obtuvieron propiedades mecánicas considerablemente mejores en mezclas vulcanizadas que contienen varias cantidades de caucho desvulcanizado y de caucho virgen. Con la adición del 25% de caucho desvulcanizado de EPDM a un material virgen con carga, se obtuvieron mejores propiedades mecánicas con respecto a los re vulcanizados del 100% de caucho de EPDM, en cualquier concentración de carga.

### 3.2. Desecho de caucho molido de EPDM como carga.

Ceni Jacob y colaboradores buscaron en los vulcanizados de EPDM molido en las propiedades de caucho EPDM [66,67]. Dado que los productos de EPDM contienen altas cargas de aceite y de cargas, el EPDM en polvo puede actuar como una carga de reforzamiento de bajo módulo. El EPDM de desecho molido a temperatura ambiente utilizó un molino de banco con un disco abrasivo a una rotación de 2950 rpm. Se encontró que el caucho vulcanizado de EPDM en polvo (W-EPDM) actúa como una carga en el material de EPDM virgen (R-EPDM) y su incorporación resulta en el incremento en la viscosidad Mooney, pero una disminución en el tiempo de scorch, presumiblemente como una migración de acelerantes del W-EPDM a la matriz de R-EPDM. En altas concentraciones de polvo de caucho vulcanizado, el torque máximo disminuye, lo cual puede ser atribuido a la migración de azufre de la matriz al W-EPDM, y causa una disminución en la densidad de reticulación de la matriz. La resistencia a la tensión, la resistencia al desgarre, la histéresis y la elongación al rompimiento fueron mejorados indicando el carácter de reforzamiento del negro de humo contenido en el polvo de W-EPDM. En el caso de la deformación en un módulo bajo y de la dureza, el efecto de la carga fue contrarrestado por el efecto de reticulación. El incremento marginal en la generación de calor y la caída en la resiliencia fueron atribuidos al afecto de la carga.

Reemplazando el material virgen de EPDM por W-EPDM en mezclas con otros polímeros [68] fue también estudiado y se encontró que, aunque la adición de W-EPDM a mezclas de R-EPDM/PP causa una caída inicial de las propiedades mecánicas, en los elastómeros termoplásticos fueron mejoradas las propiedades a más altas cargas de W-EPDM. Hasta el 45% de R-EPDM pudo ser reemplazado por W-EPDM sin afectar significativamente las propiedades físicas. La utilización de los desechos de EPDM en el proceso de manufactura de los elastómeros termoplásticos ofrece un medio potencial para reciclar desechos de polímeros, salvaguardando la parte económica como también los factores ambientales.

Anotaciones finales.

El re uso del EPDM en su forma vulcanizada es una opción para reciclar el caucho de EPDM. La mayor desventaja es que los cambios en las propiedades del producto son significativos. Más aún, la cantidad de desecho de EPDM que puede ser mezclada con

material virgen es muy limitada, debido a que sólo actúa como una carga. La forma ideal para reciclar un material es siempre el re uso en su forma original, lo cual significa para el EPDM un proceso de reciclado en el cual los puntos de reticulación son rotos selectivamente. Sin embargo, el EPDM es más difícil de desvulcanizar que el NR como un resultado de la dificultad de penetración del agente de desvulcanización en la matriz de caucho.

Cuando se aplica el calor a los vulcanizados de EPDM con azufre, los enlaces di y polisulfídicos cambian a enlaces mono sulfídicos más fuertes. Esfuerzos más altos de cizalladura son necesarios para romper estos enlaces monosulfídicos. Desafortunadamente, la escisión por cizalladura no es un proceso selectivo, este mismo rompe la cadena de una forma aleatoria, lo cual significa que también puede romper la cadena principal de los polímeros. Esto puede traer como consecuencia en polímeros con una cadena más corta, lo cual reducirá las propiedades mecánicas del regenerado.

Aunque los resultados de la desvulcanización por las microondas parece promisorio, la línea de procesamiento para este tipo de proceso ha sido parada por Goodyear Tyre Rubber & Co., probablemente debido a los problemas con el control de calor. El método de desvulcanización del EPDM utilizando un reactor ultrasónico, el cual fue investigado por Isayev y colaboradores [65], también parece promisorio. Este método no requiere la adición de químicos ni temperaturas más altas de 120°C. Desafortunadamente sólo han sido evaluados los cauchos de EPDM sin cargas. La presencia de cargas puede influenciar el proceso grandemente, considerando que el efecto ultrasónico se orienta hacia la carga y a las interacciones entre los componentes involucrados en el compuesto. Se necesitarán investigaciones posteriores para determinar un juicio acerca de la aplicabilidad de este método para los compuestos de EPDM cargados.

Observando estos resultados, el campo de reciclado de EPDM sigue necesitando más investigaciones con el fin de obtener procesos más efectivos y confiables, lo cual redundará en un reciclado de caucho de EPDM de más alta calidad. Más aún, las aplicaciones en gran escala de los métodos disponibles siguen siendo evaluadas extensiblemente. La mejor forma para reciclar el caucho es des reticularlo a su forma polimérica (desvulcanización). De tal manera que pueda ser re vulcanizado y reformado como un producto nuevo. Los estudios hasta la fecha han mostrado que sólo es posible desvulcanizar el caucho de EPDM a una fracción dada, hasta un máximo del 25% puede

ser introducido en las partes automotrices que no requieran una apariencia ni una función de alta calidad. Sigue siendo un gran reto encontrar un proceso confiable y efectivo para el EPDM reciclado, en productos y compuestos de alta calidad con o sin la adición de pequeñas cantidades de material virgen de EPDM.

#### 4. CONSIDERACIONES GENERALES

##### 4.1. Planteamiento del Problema.

Los residuos de caucho vulcanizado que se generan en la industria del caucho han sido siempre un gran inconveniente en los procesos. Más aún en aquellos en donde se debe dejar un exceso cuando se desea que las cavidades del molde llenen perfectamente (moldeo por compresión, por transferencia e inyección).

Estos residuos de caucho vulcanizado, debido a la reticulación en las cadenas del elastómero, no permiten ser reincorporados en esta forma al mismo proceso, ya que han pasado por la reacción química resultante de los acelerantes y reticulantes involucrados en los ingredientes de la formulación.

El caucho granulado y pulverizado, pos consumo y pos industrial, es un subproducto que se recupera y se vincula nuevamente al ciclo comercial, dado que el producto es económico, representa una gran ventaja para ser comercializado a diferentes campos de la industria que utiliza como base el caucho, pero es un producto que no presenta ningún valor agregado, es entregado tal y como sale de la maquinaria (tritadora y pulverizadora).

Recientemente se han establecido regulaciones ambientales a las empresas del sector del caucho para el manejo de sus residuos sólidos. Estas empresas son en su mayoría PYMES y no poseen el suficiente conocimiento ni infraestructura para el manejo de esta clase de residuos.

Se sabe que las empresas del área de los termoplásticos son entre grandes y medianas, y en consecuencia hay muchos desarrollos al respecto.

La mayoría de estudios están enfocados en aplicaciones para los polímeros de tipo termoplástico, en donde su industria, al menos a nivel nacional, es mucho más grande comparada con la industria del caucho, en donde se encuentran PYMES. Las industrias de los termoplásticos basan la mayoría de sus investigaciones en otros ingredientes con el desconocimiento de las posibles ventajas que podrían tener la incorporación de pulverizado de caucho dentro de sus productos, como por ejemplo, modificadores de impacto.

#### 4.2. Hipótesis General

El manejo de los residuos sólidos generados en las industrias del caucho es un inconveniente en el ámbito ambiental, tecnológico y económico, tanto para las empresas como para la sociedad. Existen métodos y tecnologías para disminuir (o eliminar) estos residuos, ya sea reincorporándolo dentro del mismo proceso, o darle un valor agregado a estos residuos sólidos para una comercialización del mismo.

Los residuos de EPDM pulverizado pos industriales se pueden adicionar en proporciones adecuadas con caucho EPDM virgen sin una variación significativa en las propiedades reológicas de la mezcla y ni en las propiedades mecánicas del producto vulcanizado.

#### 4.3. Premisas Específicas.

4.3.1. Existen organismos internacionales (privadas, educativas y gubernamentales) que están proponiendo solucionar el problema de los residuos sólidos y desarrollando métodos con el ánimo de mejorar continuamente la productividad y calidad de los procesos de producción de las empresas del caucho.

4.3.2. Las empresas colombianas del caucho requieren mejorar sus procesos en el manejo de sus residuos sólidos pos industriales por medio de la aplicación de las últimas tecnologías que se desarrollan a nivel global.

4.3.3. En Colombia, la mayoría de las empresas de caucho están clasificadas entre medianas y pequeñas que, por lo general, se basan mucho en la experiencia de su personal para sus proyectos de desarrollo.

4.3.4. Las empresas colombianas de caucho requieren la protección y asesoría en aspectos como la protección al medio ambiente y el manejo de sus residuos sólidos. Las industrias de los termoplásticos, por lo general, ya poseen este tipo de información.

#### 4.4. Justificación del Proyecto.

Las industrias del caucho, que actualmente no cuentan con un apoyo suficiente en los organismos de investigación y desarrollo en los procesos del caucho, necesitan, entre otros asuntos, tecnología e información sobre el reciclado de sus residuos sólidos, y de esta manera cumplir con las regulaciones ambientales a nivel nacional. Teniendo en consideración que actualmente, de manera general, se tiene poca experiencia el manejo de los residuos sólidos o lo poco que hay no se han documentado bien, o no se ha estandarizado, y consecuentemente, no hay suficientes criterios claros ni fundamentación teórica para el mismo manejo, dando lugar a inconsistencias y errores, los cuales incrementan los gastos de las compañías del sector del caucho.

El manejo de los residuos del caucho vulcanizado beneficiaría a múltiples sectores tales como:

✓ Sector estatal (el estado).

El estado necesita contar con industrias del caucho actualizadas en el manejo de los residuos de caucho vulcanizado con los adecuados requerimientos ambientales y los mejores desarrollos tecnológicos a nivel mundial y de esta forma poder afrontar las eventuales retos económicos que se presenten.

✓ Empresa privada.

Estas empresas tienen que contar con el conocimiento de los nuevos desarrollos en el área del manejo de sus residuos de caucho vulcanizado para que les permitan el cumplimiento de regulaciones en forma sostenible.

Estos nuevos conocimientos científicos y tecnológicos apoyan estas empresas en las diferentes fases del ciclo de sus productos y procesos como:

- Investigación y desarrollo.
- Control de calidad.
- Investigación de fallas.
- Reducción de costos
- Mejora de conocimientos de su personal.

✓ Consumidores y/o clientes las empresas del caucho.

Para los consumidores o clientes de las empresas del sector del caucho, es de gran importancia contar con industrias que tengan desarrollos que cumplan, de una forma confiable, con sus requerimientos.

✓ Partes contratantes.

En general cualquier parte involucrada en un contrato, requiere de acceso a organismos confiables con los últimos desarrollos para evitar o dirimir conflictos.

✓ Las universidades y centros de desarrollo tecnológico.

En este caso la universidad EAFIT, quien impulsa en el ámbito la implementación del manejo de residuos sólidos de caucho vulcanizado en las empresas del sector, y de esta manera, servir de soporte y ayuda a los sectores antes mencionados.

#### 4.5. Impacto Científico y Tecnológico

Como se mencionó anteriormente, el manejo de los residuos del caucho vulcanizado constituyen una actividad primordial para Colombia.

Con el desarrollo de dicho proyecto el país ganaría experiencia valiosa para futuros proyectos, se tendría intercambio de información, mediante el intercambio de conocimiento con otras entidades en el ámbito mundial. De otro lado, teniendo una institución educativa con este tipo de conocimiento, se propiciaría en nuestro país la participación activa de las empresas del sector del caucho en el desarrollo e implementación de nuevos desarrollos.

#### 4.6. Impacto Social y Económico.

La investigación que se pretende desarrollar constituye una investigación aplicada que ha cogido bastante auge a nivel mundial y del cual, si Colombia quiere competir en este ámbito, deberá tener herramientas que sean reconocidos a este nivel.

Una vez concluido esta investigación, se podrían brindar servicios en el área del caucho, específicamente en EPDM, como: asesorías y capacitación y explorar otros nichos de mercado en el tema del manejo de los residuos provenientes de los procesos de vulcanización del caucho. Lo anterior tendría inmensas repercusiones en el ámbito ambiental, social y económico Colombiano, si se tiene en cuenta que se superan las barreras que impiden el intercambio comercial con otros países y bloques económicos, aspecto de vital importancia en un modelo de apertura económica como el que se está implantando en nuestro medio.

#### 4.7. Objetivo General

Presentar, específicamente para EPDM, una alternativa sostenible de solución al manejo residuos sólidos generados en los procesos de vulcanización, reincorporando estos residuos pos industriales en el mismo tipo de proceso de manufactura.

#### 4.8. Objetivos Específicos

- Buscar información acerca de los avances en el reciclado de residuos sólidos en las industrias del caucho.
- Apropiar localmente los avances en el diseño de fórmulas de compuestos elastoméricos que involucren el empleo de caucho reciclado pos industrial.
- Proponer en empresas del sector, la estandarización de algunas fórmulas o recetas apropiadas que permitan el empleo de residuos sólidos pos industriales en sus productos, con un estudio previo de propiedades, tanto de proceso como de desempeño.

- Estudiar las propiedades de proceso (viscosidad Mooney, reometría de vulcanización, fluidez en molde araña) y propiedades mecánicas (resistencia a la tensión/elongación, abrasión, dureza Shore A, desgarre).
- Estudiar la influencia en los costos de la materia prima, con el empleo de residuos sólidos pos industriales en “fórmulas” de compuestos de caucho.

#### 4.9. Metodología de tipo experimental basada en:

##### ✓ Búsqueda bibliográfica

Se consultaron bases de datos especializadas en el tema de investigación, tales como Scencedirect, IngentaConnect, knovel, Springer, Taylor & Francis, Wiley Interscience, EBSCO, entre otras.

Además se consultaron revistas especializadas en el caucho como Rubber Chemical and Technology, Polymer testing, Rubber World entre otras.

Esta etapa se hizo de forma continua a lo largo del desarrollo del proyecto de investigación.

##### ✓ Adquisición e identificación (caracterización) de materiales utilizados:

Con base en la búsqueda bibliográfica se tomo la decisión de la adquisición de los materiales apropiados para el desarrollo del proyecto, y su caracterización e identificación.

##### ✓ Definición del compuesto de caucho y elaboración de mezclas y ensayos de laboratorio.

Se establecen mezclas de caucho, a las cuales se les realizan los ensayos apropiados de acuerdo a los objetivos planteados.

##### ✓ Correcciones de acuerdo a resultados

Se hicieron comparaciones de los resultados obtenidos y se tuvieron que realizar repeticiones y correcciones contra los obtenidos.

##### ✓ Elaboración del documento del Proyecto.

Mediante el estudio de la información encontrada en el tema, se hizo la propuesta del proyecto de investigación. Esto se hizo también con el estudio de las personas que participaron y los gastos que se generaron el desarrollo del proyecto.

## MATERIALES Y MÉTODOS – PLAN DE PRUEBAS

### 5. PARTE EXPERIMENTAL

Para los análisis se emplearon las formulaciones de la tabla 3, basados en estudios de otras investigaciones [17.]. Estas cinco variaciones o mezclas cubren el rango hasta de 100 phr incluyendo la mezcla virgen que es la que se toma como la mezcla patrón, con el objetivo de hacer las comparaciones con el incremento de la concentración del pulverizado de caucho.

Materiales.

El EPDM virgen usado fue de referencia Keltan 4703, se usó aceite nafténico de la compañía Nynas, negro de humo de Cabot, caolín de la firma Omya (malla 400) y demás ingredientes de Bayer (agentes de protección, acelerantes y azufre).

Tabla 3 - Fórmulas empleadas en el estudio

DESCRIPCIÓN	Pura (PHR)	25 P-EPDM PHR	50 P-EPDM (PHR)	75 P-EPDM (PHR)	100 P-EPDM (PHR)
1. EPDM (KELTAN 4703)	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
2. NEGRO DE HUMO 660	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>
2. ACEITE NAFTENICO	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>200</b>
2. POLVO DE CAUCHO	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>75</b>	<b>100</b>
3. OXIDO DE ZINC	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
3. ACIDO ESTEÁRICO	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
4. MBT	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>
4. DPTT	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>
4. AZUFRE	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>
4. POLIETILENGLICOL	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
4. TMTM	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>
4. ZDBC	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>
<b>TOTAL</b>	<b>445,7</b>	<b>470,7</b>	<b>495,7</b>	<b>520,7</b>	<b>545,7</b>

Ensayos.

*Análisis de malla* – Inicialmente se hizo un análisis de malla al triturado que se usa comercialmente. El caucho triturado de EPDM fue pasado hasta cinco veces por el equipo pulverizador de discos abrasivos (Figura 12) para asegurar una buena distribución de tamaño de partícula en el polvo de caucho. El tamaño de la partícula y/o malla del polvo fue determinado en un equipo de la firma Xinxiang Hengyu Machinery modelo HYBZ-200, ASTM D1921 [77].

Las cargas en los elastómeros se clasifican mediante los siguientes gráficos [83]:

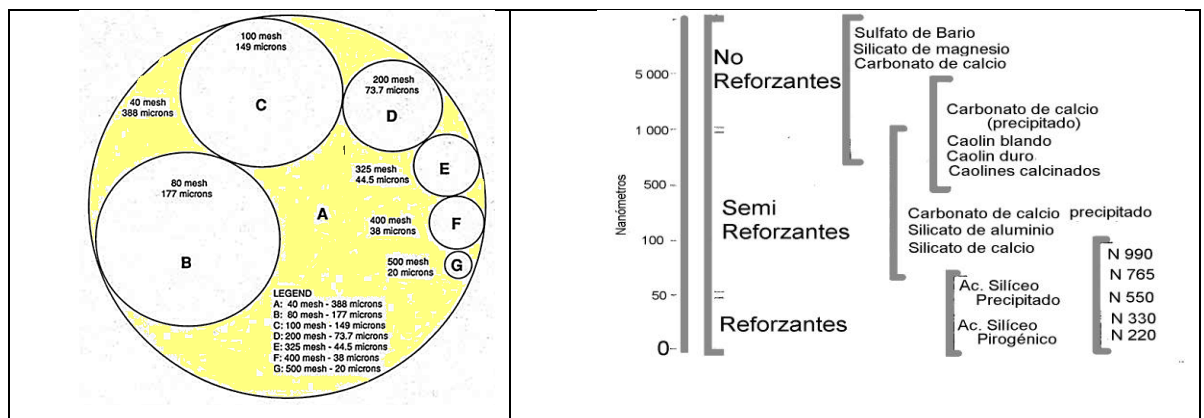


Figura 11 – Clasificación de cargas en los elastómeros [83]

(1 milímetro corresponde a  $10^6$  nanómetros)

*Análisis termogravimétrico (TGA) del pulverizado de caucho* – se usó un Analizador Termogravimétrico de la firma TA Instruments para determinar la composición del polvo empleado, usando una velocidad de calentamiento desde  $25^{\circ}\text{C}$  hasta  $900^{\circ}\text{C}$ , a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  con una atmósfera inerte hasta  $550^{\circ}\text{C}$  y finalmente con una atmósfera oxidativa, lo anterior bajo la norma ASTM E1131 [78]. Los análisis de TGA se realizan con el fin de verificar que no hayan ocurrido cambios en el peso de los diferentes ingredientes con el proceso de pulverizado debido a los altos esfuerzos de cizalladura que se generan.

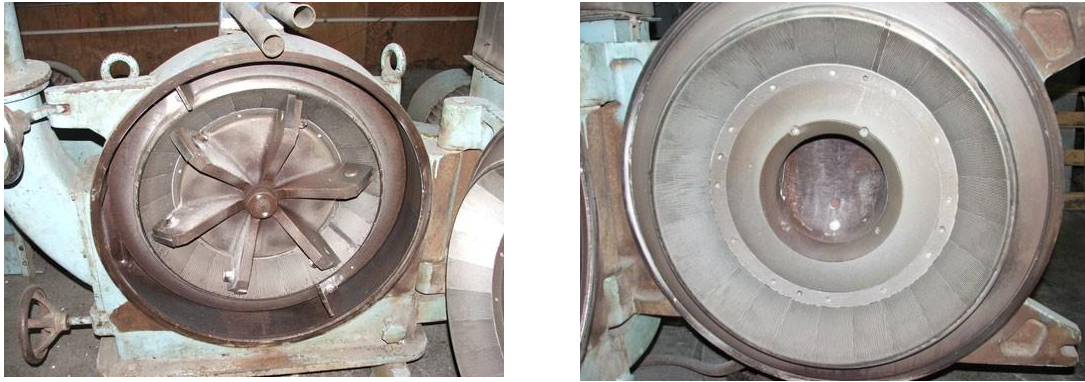


Figura 12 – Discos empleados para pulverizar los desechos sólidos del caucho EPDM vulcanizado.

*Ensayos de fluidez*- se hicieron en un molde por transferencia en forma de “araña” (Figura 13) en un disco de diámetro 100 mm con un espesor de 8 mm, con una presión sostenida de 160 psi, a una temperatura de 170°C sin ningún tipo de desgasificación [79-81]. La figura 13 muestra en su parte izquierda una foto del molde empleado, mientras que la parte derecha muestra los porcentajes de flujo en los canales del mismo.

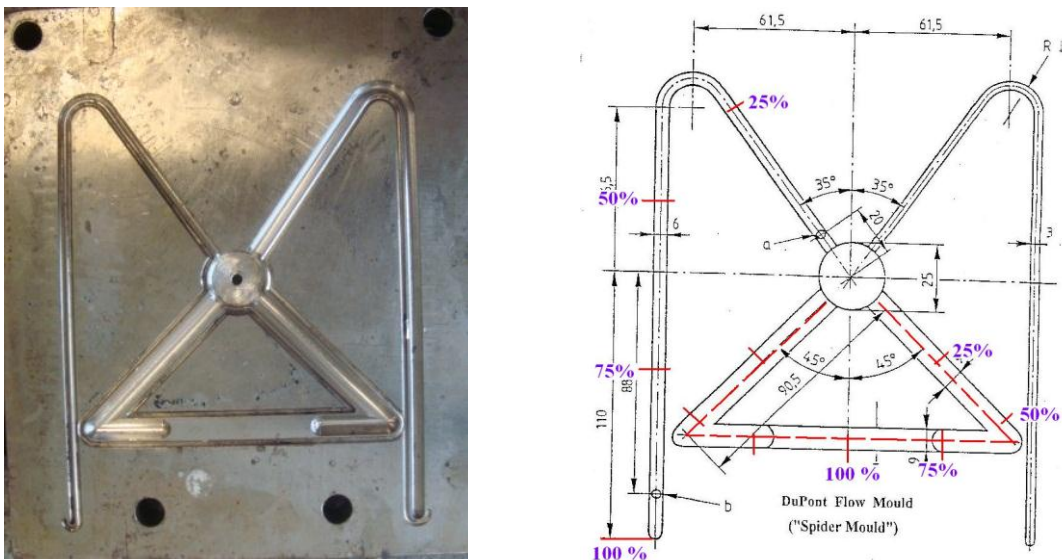


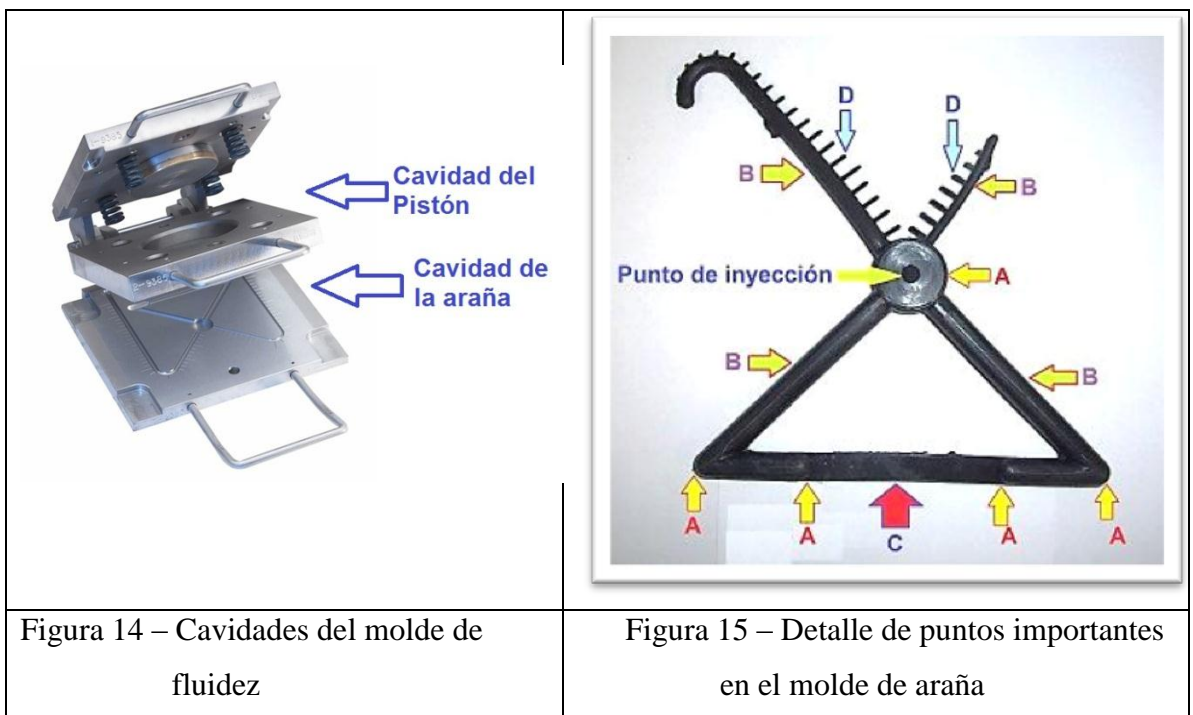
Figura 13 – Molde de “araña” usado para los ensayos de fluidez.

Es importante aclarar que en este ensayo, las mezclas deben evaluarse bajo las mismas condiciones para que los resultados entre las diferentes mezclas puedan ser comparativos y representativos, y a la temperatura de vulcanización de acuerdo al resultado de la reometría de vulcanización.

El tiempo seleccionado y la temperatura debe ser tal que no ocurra una pre vulcanización en la cavidad del pistón antes de pasar a la “inyección” a la cavidad de la araña.

Para observar el comportamiento de la fluidez en las mezclas de P-EPDM, se utilizó el molde de araña ampliamente empleado a nivel mundial para este tipo de estudios [79-81].

En este molde es importante aclarar algunos puntos en su diseño (figuras 14 y 15).



*Punto de Inyección* – es el punto o canal por donde entra la mezcla en un estado fluido a la cavidad del molde, antes de la vulcanización. Se debe asegurar que la mezcla no se haya prevulcanizado en el compartimento del pistón.

*Puntos A* – En estos puntos se puede observar las posibles contaminaciones que tengan las mezclas de ensayos, como también aditivos que no se logran incorporar o que son incompatibles en el compuesto y salen a la superficie en el proceso de vulcanización. También suciedades en la formulación.

*Puntos B* – se observa el comportamiento de la fluidez general del compuesto evaluado. Obviamente, mientras más recorrido tengan estos tipos de canales, mayor es el flujo de la mezcla evaluada.

*Punto C* – es el punto en donde se conjugan dos frentes de flujo (izquierda y derecha). Es importantísimo para observar la “pegajosidad” y/o compatibilidad en la misma mezcla, sobre todo en el moldeo por compresión en donde se utilizan varias capas o láminas para introducirlas en el molde. Esto también reflejaría si existen ingredientes antiadherentes en la superficie de la mezcla que serían inapropiados en la utilización. Algunas empresas emplean ácidos grasos, jabones, detergentes, entre otros, sobre las láminas sacadas del mezclador abierto para evitar que se peguen unas a otras en su almacenamiento.

*Puntos D* – como se observa, estos puntos o “tetillas” son delgados e indican la “copiabilidad” que pueda tener la mezcla en evaluación. Esto es importante en artículos que tengan una geometría complicada, como también en aquellos moldes de inyección de caucho que contengan canales de inyección delgados.

*Mezclador de formulaciones*-Las mezclas fueron elaboradas en un Banbury de capacidad de 40 litros de marca COPE (sin acelerantes), posteriormente se aceleraron en un molino de rodillos o mezclador abierto de capacidad 25 kg. Posteriormente se cortaron de esta mezcla cantidades para la incorporación del polvo de caucho en las diferentes concentraciones anotadas en la tabla 3. Para lo anterior se usó un molino de laboratorio con una relación de fricción de 1:1.26 de capacidad de 2 kg de la firma Bolling. A cada mezcla, incluyendo la mezcla pura, se le dio un tiempo de mezcla de 30 minutos.

*Vulcanización*- Las mezclas fueron vulcanizadas en un prensa de 400 mm x 400 mm de capacidad 2 000 psi, de la firma PINZUAR.

*Reometría de vulcanización* – Se usó el método estándar para la determinación de la curva Reométrica de vulcanización, basado en la norma ASTM D 5289 [76], usando un Reómetro de vulcanización MDR 2000 E de la firma Monsanto.

En la curva es importante diferenciar varios puntos (figura 16):

Tiempo de scorch:

Es el tiempo de seguridad o de proceso. Es el tiempo que la mezcla sin vulcanizar tiene para poder copiar la cavidad en el molde antes de iniciar la vulcanización. Generalmente se toma una unidad por encima del torque mínimo (ML). Este tiempo varía en cada proceso (extrusión, inyección, compresión, entre otros). En este estado no hay reticulación del caucho. Las cadenas del elastómero se mantienen separadas.

Scorch mínimo (ML, figura 16):

Es la mínima “viscosidad” del compuesto. Indica un torque o una fuerza mínima en el procesamiento. Obviamente mientras menor sea este valor, mayor fluidez tendrá el compuesto (mayor copiabilidad), y el equipo de proceso sufrirá menos.

Tiempo T-90:

Es el tiempo óptimo de vulcanización, y se toma como el 90% de la vulcanización. El 10% restante se captura en el enfriamiento de la pieza debido a la mala conductividad térmica de los elastómeros. En este estado ya se han formado las reticulaciones entre las cadenas del polímero.

Velocidad de reticulación:

Es la distancia del torque tomada desde el tiempo de scorch hasta el torque en el T-90, dividida entre la diferencia en estos tiempos. Lógicamente se desea que ésta velocidad sea máxima, tomando en cuenta que ya ha pasado el tiempo de scorch y la pieza ya está conformado. El comportamiento en una reometría se vería una mayor “verticalidad” de la línea roja. Una curva ideal sería que esta línea tomara una forma totalmente vertical.

Esta velocidad se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Vel = \frac{T_{t-90} - T_{scorch}}{t_{90} - t_{scorch}}$$

En donde:

Vel:	Velocidad de reticulación, [dN.m/s]
$T_{t-90}$ :	Torque en en t-90, [dN.m]
$T_{scorch}$ :	Torque en en t-scorch, [dN.m]
$t_{90}$ :	tiempo óptimo de vulcanización, [s]
$t_{scorch}$ :	tiempo de scorch, [s]

Torque máximo:

Es esfuerzo máximo que hace el rotor en la vulcanización. Este valor por lo general es asociado a las propiedades mecánicas del producto vulcanizado.

Reversión (línea verde, figura 16):

Comúnmente es asociada a la disminución del peso molecular del producto vulcanizado y, consecuentemente, a la disminución de sus propiedades mecánicas, indicando además que el material va perdiendo las propiedades mecánicas en el tiempo.

Estabilización (línea roja, figura 16):

Esto sería lo ideal, y se logra ver la parte horizontal allanada de la curva reométrica. Esta horizontalidad indica una conservación en las propiedades mecánicas en el desempeño del producto con el tiempo (envejecimiento). La estabilización es lo que normalmente se llama "PLATEAU" y lo reportan algunos reómetros cuando no se presenta la reversión.

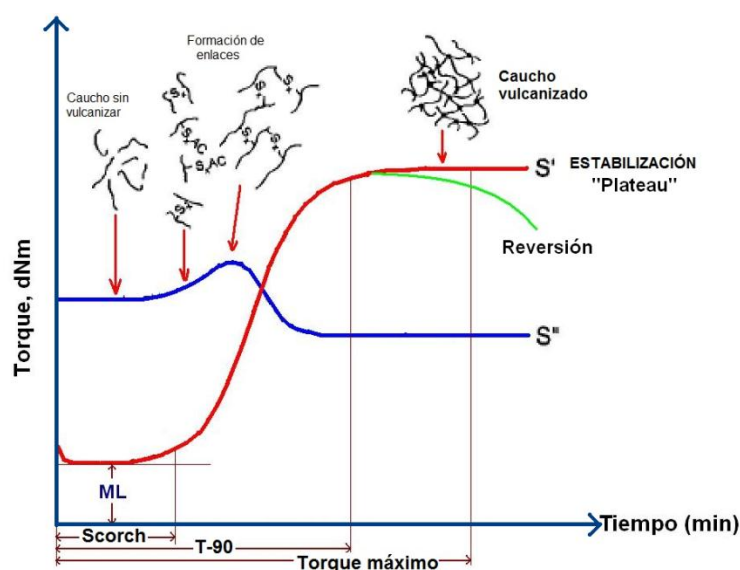


Figura 16 – Curva de una reometría de vulcanización

*Viscosidad Mooney* – Se usó el método estándar para la determinación de la viscosidad Mooney basado en la norma ASTM D 1646[75], en un Viscosímetro Mooney MV 2000 E de la firma Monsanto

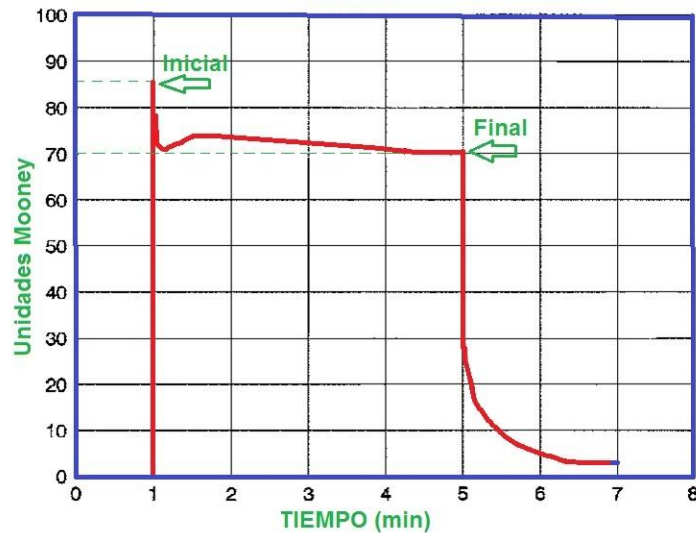


Figura 17 – Curva típica de un ensayo de viscosidad Mooney

La viscosidad Mooney mide la viscosidad en los elastómeros y se emplea industrialmente para observar la procesabilidad de las mezclas usadas antes del proceso de vulcanización. Es importante sobre todo en los procesos de extrusión y de inyección de elastómeros. Una variación apreciable en la viscosidad traerá problemas en el proceso. El ensayo de la viscosidad Mooney reporta dos resultados: La viscosidad inicial y la viscosidad final. La que realmente importa es la viscosidad final. Se realiza bajo la norma ASTM D1646 [75], la cual dice que debe haber un tiempo de precalentamiento, por lo general un minuto, y un tiempo de ensayo, por lo general 4 minutos, para un tiempo total de ensayo de 5 minutos. (Figura 17), a una temperatura determinada.

Las condiciones de ensayo para las evaluaciones fueron de un minuto de calentamiento, cuatro minutos de ensayo a 100°C.

También se emplean los datos como control de calidad y para asegurar un buen pesado de las fórmulas de las diferentes mezclas.

*Abrasión* – Se utilizó el método estándar para la determinación de la abrasión, basado en la norma DIN 53516[70], usando un Abrasímetro de la firma Zwick, modelo 6102. Se empleó este ensayo para observar la variabilidad de la resistencia a la abrasión cuando se le incrementa la concentración de caucho pulverizado a la mezcla pura. Mientras menor sea este valor, mejor es el comportamiento del producto vulcanizado.

*Densidad* – Se usó la norma ASTM D792 [82] Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, usando una Balanza de Densidades, Modelo AE 200 de la firma Mettler. Con este ensayo se puede observar la variabilidad de la densidad cuando se le incrementa la concentración de caucho pulverizado a la mezcla pura.

*Dureza Shore A* - Se usó la norma ASTM D2240, [82], Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, usando un durómetro Shore A de la firma Borletti. Con este ensayo se puede observar la variabilidad de la dureza shore A cuando se le incrementa la concentración de caucho pulverizado a la mezcla pura.

La dureza es la característica de un caucho que indica su rigidez de penetración frente a esfuerzos moderados, como los que frecuentemente ha de soportar en servicio. Esta propiedad está relacionada con el módulo de elasticidad o módulo de Young.

El método más popular para medir la dureza de un caucho es el Shore A, basado en la medición de la penetración de una punta troncocónica en contra de la reacción de un resorte metálico calibrado.

*Horno de recirculación de aire* – se utilizó un horno de envejecimiento acelerado con aire circulante de la firma BINDER modelo VD-23, de acuerdo a la norma ASTM D573 [74]. En el mismo se realizaron los ensayos de cambio en dureza, tensión/elongación y de compression set.

*Resistencia a la tensión* – se utilizó la norma ASTM D412, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension.

*Módulo al 300%* - se utilizó la norma ASTM D412, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension.

En algunas aplicaciones de la industria del caucho, es importante el valor del módulo al 300%. En los termoplásticos este valor es la pendiente de la línea recta que se presenta en el gráfico de esfuerzo/deformación, o lo que se conoce como región hookeana (línea CD de la figura 43, izquierda). Este valor, en la mayoría de los termoplásticos, se desea que sea lo más alto posible. Debido a la alta flexibilidad en los elastómeros, este comportamiento hookeano no se presenta. El módulo en los elastómeros se define como el esfuerzo presentado a una deformación determinada (figura 18, derecha).

Por ejemplo, en aplicaciones de guantes de caucho, en donde no se desea que se “cansé” la mano con el uso; el módulo debería ser mínimo, contrariamente a los termoplásticos.

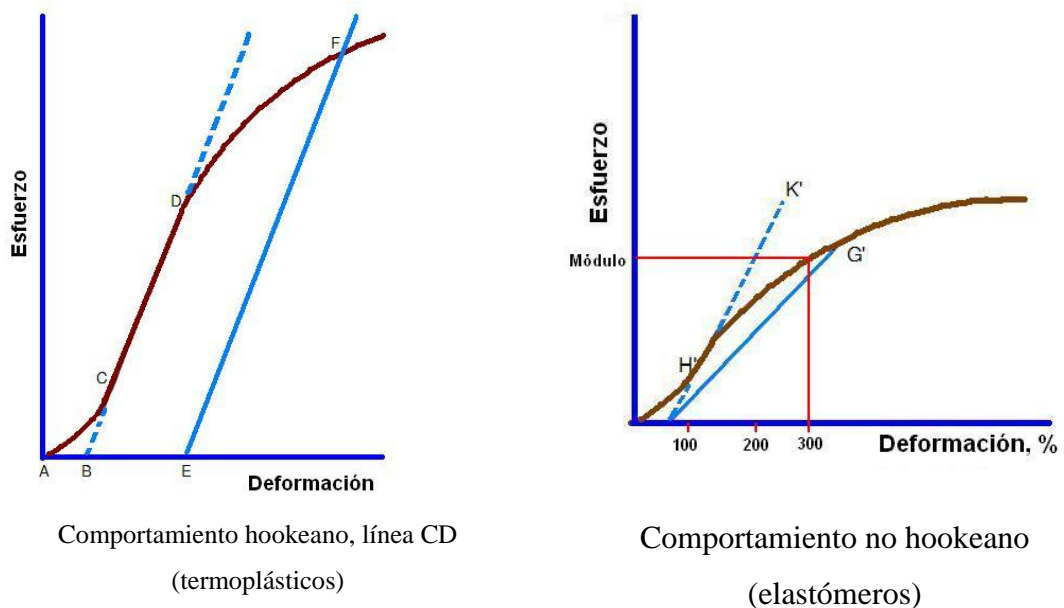


Figura 18 – Regiones hookeanas en los polímeros (norma NTC942 [69])

*Retención de propiedades* – para los industriales del caucho, es importante que, una vez se hayan obtenido las propiedades mecánicas deseadas, estas se conserven con el tiempo en su desempeño. Esto se hace comparando los resultados de la resistencia a la tensión tanto sin

envejecer como envejecidos. Este mismo se hizo a una temperatura de 100°C, durante un tiempo de 72°C.

*Deformación remanente por compresión “Compression Set”* – se utilizó un horno de envejecimiento acelerado con aire circulante de la firma BINDER modelo VD-23, de acuerdo a la norma ASTM D573 [74]. El ensayo se hizo a una temperatura de 100°C durante un tiempo de 72 horas, con un porcentaje de compresión del 25%.

El compression set es la deformación que le queda a un producto de caucho vulcanizado cuando es sometido a una deformación por compresión durante un tiempo determinado. Lo anterior es aplicable por ejemplo en productos de sellado tal como los empaques para grifería, en los perfiles de sellos para puertas de los hornos, en o-rings para prensas, y en general empaques que tengan que cumplir la función de sellado.

En consecuencia de lo anterior, mientras más bajo es este valor, el comportamiento es mucho mejor.

Las mezclas fueron elaboradas en un Bánbury con el siguiente ciclo de mezclado:

Tabla 4 – Ciclo de mezclado en el Bánbury.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Componente</b>
0	1
1	2
2.5	3
4	Subir pistón para limpiar
5	Bajar la mezcla

El Bánbury alcanzó una temperatura de 150°C, en esta temperatura no se deben adicionar acelerantes (componentes 4) debido a la posible prevulcanización del compuesto. Estas temperaturas son las empleadas en los equipos de proceso para la vulcanización de los productos. La mezcla se pasó al molino, el cual está a temperatura ambiente, en donde se adicionaron los componentes 4 y se sacó en forma de lámina.

A las mezclas con el polvo de caucho se les denominó en este estudio como P-EPDM, haciendo alusión a mezclas de EPDM preparadas con Polvo proveniente de caucho vulcanizado de EPDM.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS

### 5.1. Análisis de malla (figura 19 y tabla 5)

Los desechos de caucho de EPDM fueron pasados hasta cinco veces por el triturador de discos abrasivos para obtener el tamaño de partícula del triturado comercial. Se comprobó que con éste numero de pasadas por los discos era suficiente para obtener la malla deseada.

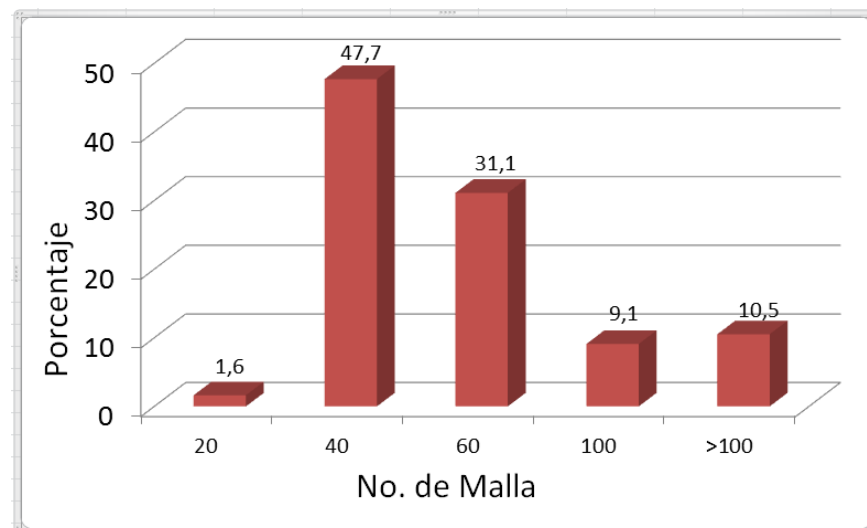


Figura 19 – Porcentaje de mallas del ripio de EPDM usado en el estudio.

El resultado del análisis de tamaño de partícula del pulverizado de caucho mostro los resultados anotados en la tabla 5.

Tabla 5 – Resultados de los análisis del triturado de EPDM en el tamaño de partículas.

Malla	20	40	60	100	>100
Tamaño de partícula (mm)	0.84	0.42	0.25	0.15	>0.15
Tamaño (nanómetros)	840 000	420 000	250 000	150 000	
Porcentaje	1.6	47.7	31.1	9.1	10.5

Como se puede observar, el resultado muestra un mayor porcentaje en la malla No. 40, la cual corresponde a un tamaño de partícula de 0.38 mm. De acuerdo con el resultado de la malla, el polvo de EPDM empleado se clasificaría, eventualmente, como una carga no reforzante.

## 5.2. Análisis termogravimétricos, TGA

En las figuras 20 hasta la figura 25 se presentan los termogramas obtenidos de las mezclas evaluadas:

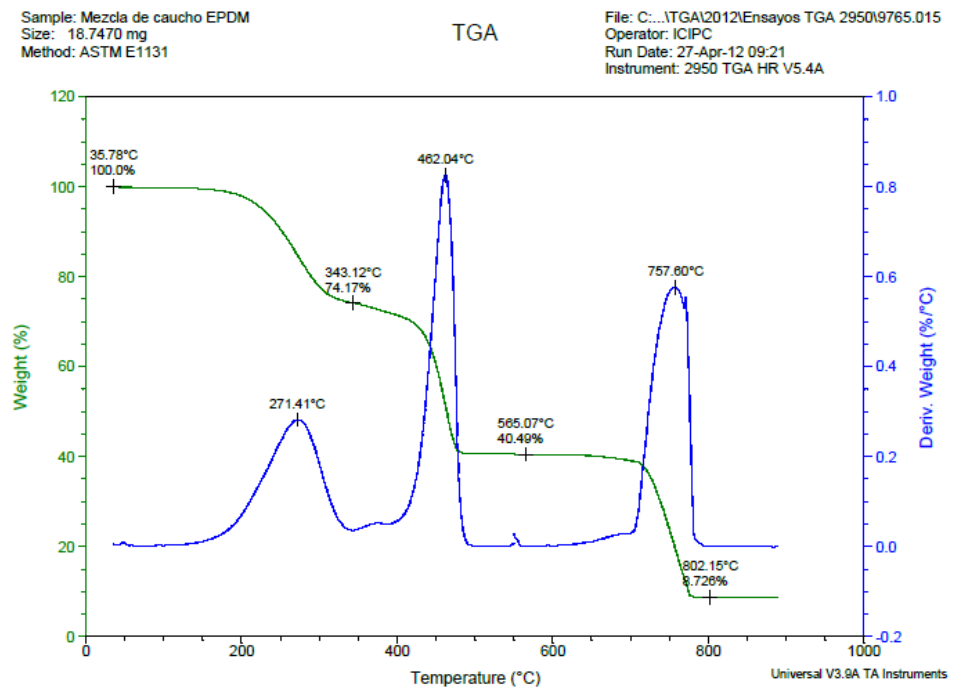


Figura 20 – TGA del polvo de EPDM

Sample: Mezcla Pura  
Size: 17.9290 mg  
Method: ASTM E1131

TGA

File: C:\...TGA\2012\Ensayos TGA 2950\9765.001  
Operator: ICIPC  
Run Date: 23-Apr-12 10:47  
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

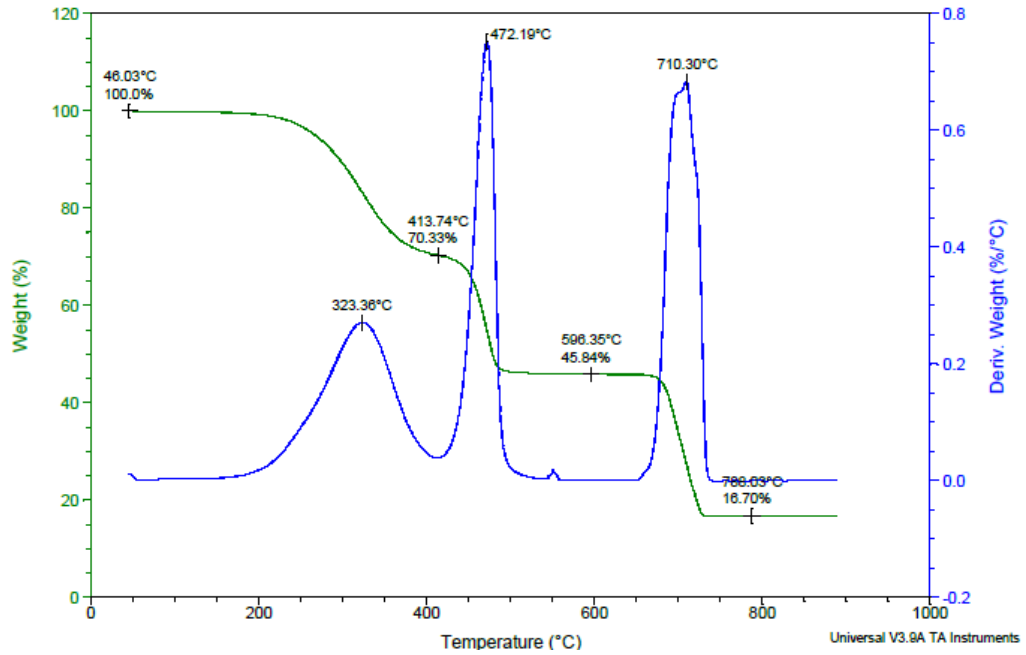


Figura 21 – TGA de la mezcla PURA

Sample: Mezcla de 25 phr de polvo  
Size: 17.3810 mg  
Method: ASTM E1131

TGA

File: C:\...TGA\2012\Ensayos TGA 2950\9765.002  
Operator: ICIPC  
Run Date: 23-Apr-12 12:25  
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

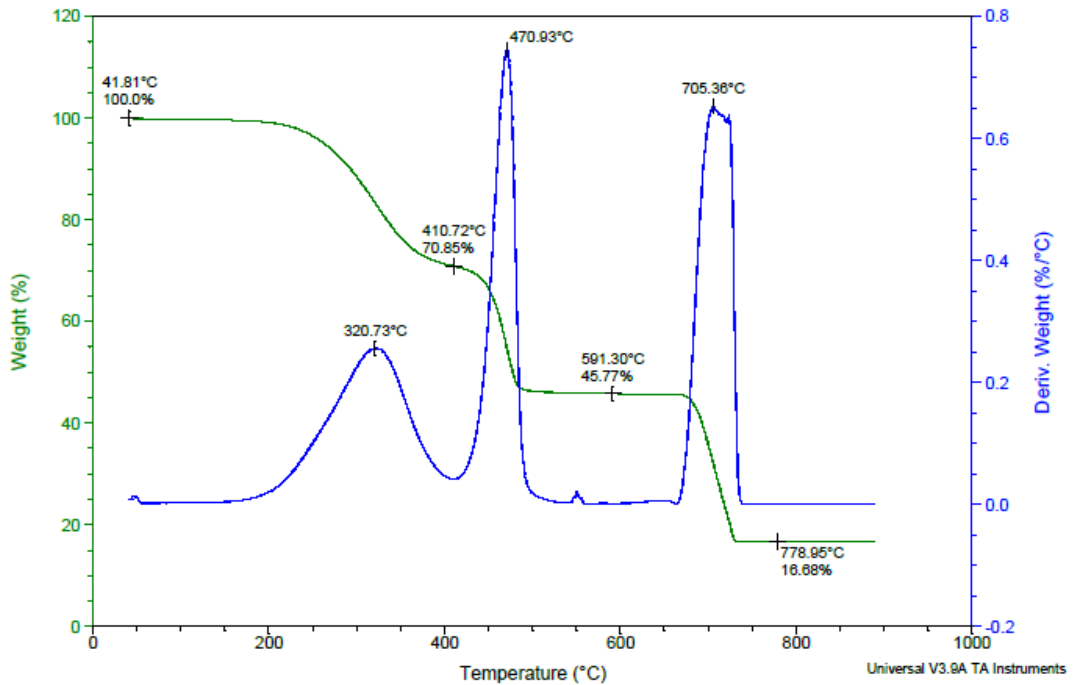


Figura 22 – TGA de la mezcla 25 PHR P-EPDM

Sample: Mezcla 50 phr de Polvo  
Size: 17.1910 mg  
Method: ASTM E1131

TGA

File: C:\...TGA\2012\Ensayos TGA 2950\9765.016  
Operator: ICIPC  
Run Date: 27-Apr-12 11:46  
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

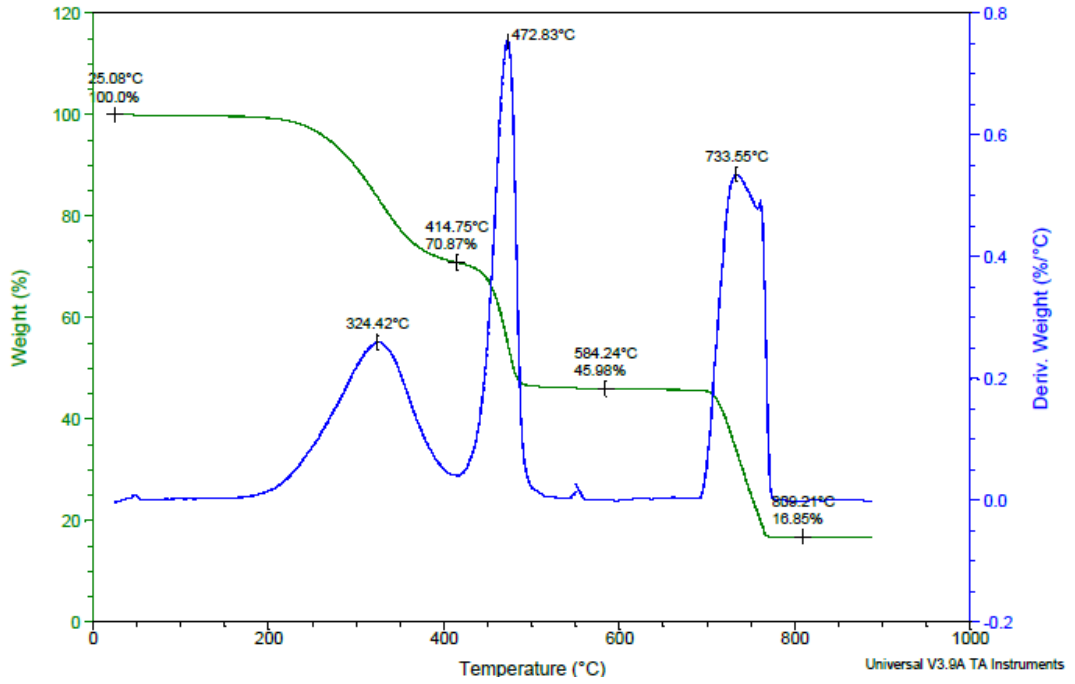


Figura 23 – TGA de la mezcla 50 PHR P-EPDM

Sample: Mezcla de 75 phr de polvo  
Size: 18.0520 mg  
Method: ASTM E1131

TGA

File: C:\...TGA\2012\Ensayos TGA 2950\9765.004  
Operator: ICIPC  
Run Date: 23-Apr-12 15:50  
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

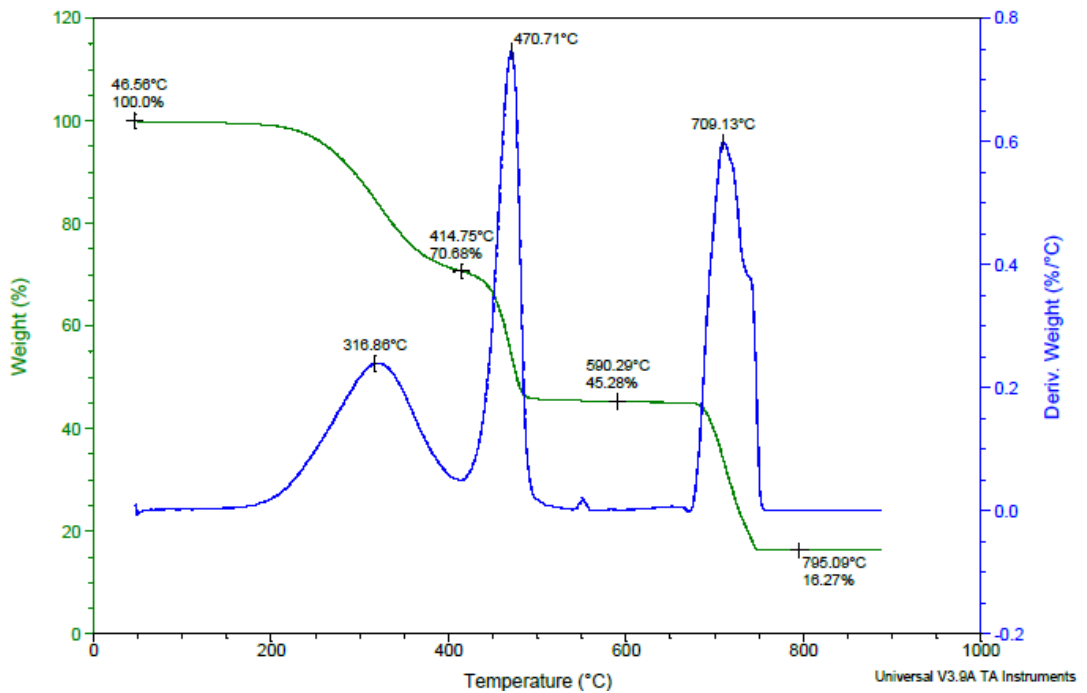


Figura 24 – TGA de la mezcla 75 PHR P-EPDM

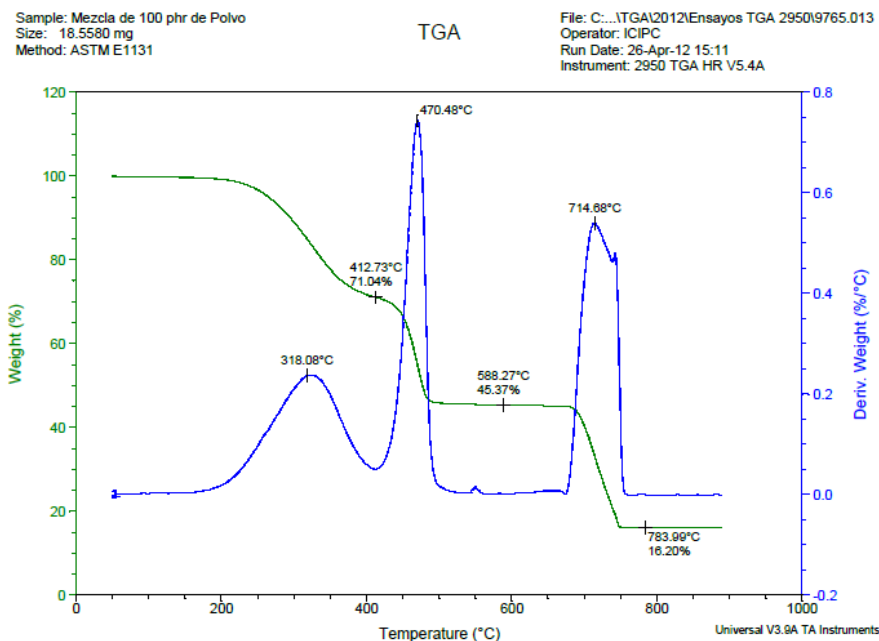


Figura 25 – TGA de la mezcla 100 PHR P-EPDM

Para hacer el análisis de las curvas de TGA, se utilizó como referencia la siguiente clasificación:

1. Compuestos de bajo peso molecular: aquellos que descomponen entre la temperatura ambiente y 350°C. En este rango se encuentran los aceites.
2. Porcentaje de elastómeros y/o resinas, se encuentran en un rango entre 350°C y 550°C.
3. Porcentaje de negro de humo, se encuentra en un rango de descomposición entre 550°C y 800°C, dependiendo del tipo de negro de humo.
4. Porcentaje de carbonato de calcio, el TGA mostraría una temperatura de máxima descomposición a 730 ° C, si los tuviese.
5. En temperaturas superiores a los 800°C se reporta la cantidad de ingredientes que no se lograron descomponer, incluyendo algunas cargas.

De acuerdo a las figuras 20 a 25, se pueden sacar los siguientes porcentajes mostrados en la figura 21 y reportados en la tabla 6.

Tabla 6 – Porcentajes de ingredientes de las mezclas P-EPDM.

Rango de Temperatura	Mezcla pura	25 PHR P-EPDM	50 PHR P-EPDM	75 PHR P-EPDM	100 PHR P-EPDM	Polvo de Caucho	Variación (%)
T <sub>amb</sub> - 350°C	29.67	29.15	29.13	29.32	28.96	28.83	±0.42
350°C – 550°C	29.49	25.08	24.89	25.40	25.67	26.68	±2.30
550°C - 800°C	29.14	29.09	29.13	29.01	29.17	28.76	±0.21
> 800°C	16.70	16.68	16.85	16.27	16.20	15.73	±0.56

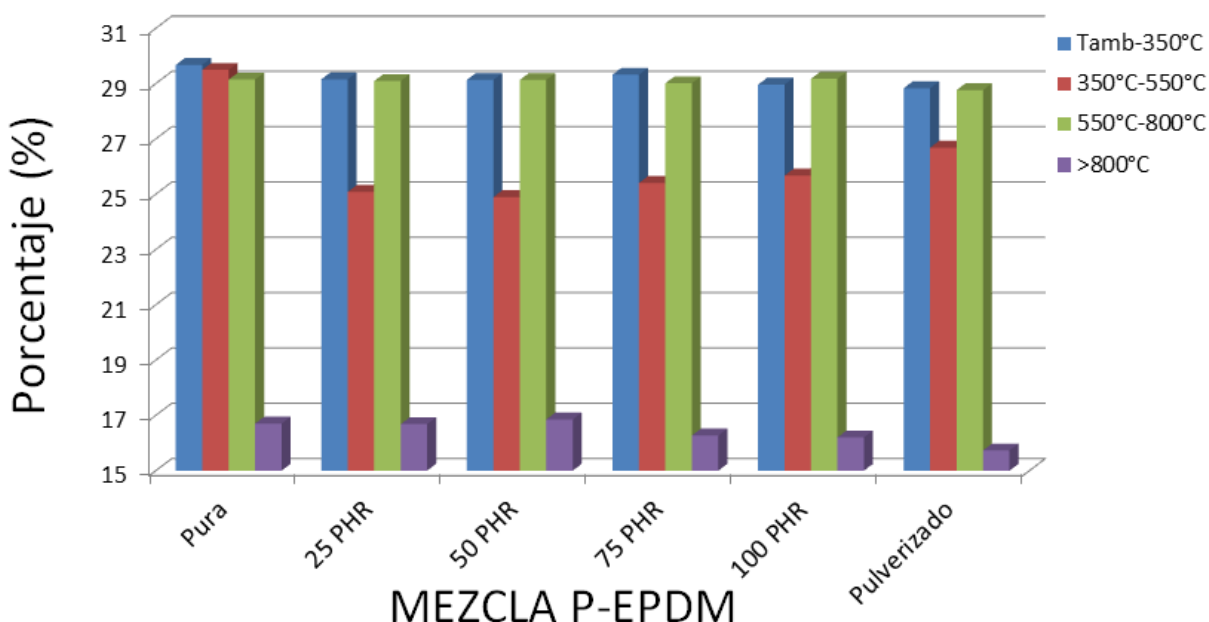


Figura 26 – Porcentajes de mezclas en los análisis de TGA

De acuerdo a la tabla 6 y la figura 26, se puede observar que no se presentan variaciones significativas en las composiciones de las diferentes mezclas. Esto es apenas obvio, ya que el polvo de caucho tiene la misma base de EPDM de la mezcla pura, y las temperaturas de descomposición deben ser muy similares. Con relación a la temperatura de descomposición de los elastómeros (350°C – 550°C) se puede observar una temperatura de descomposición alta (470°C en promedio) y esto reflejaría en el producto vulcanizado una alta resistencia a la temperatura en su desempeño, asociado a la conservación en el tiempo de sus propiedades (envejecimiento).

### 5.3. Análisis de fluidez.



Figura 27 – Fluidez de la mezcla PURA



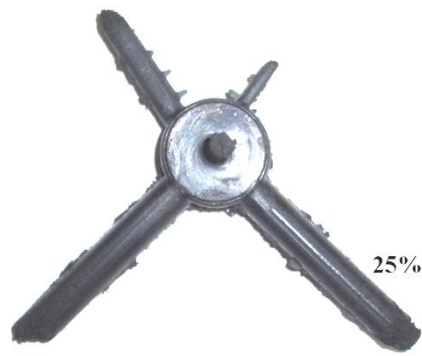
Figura 28 – Fluidez de la mezcla 25 PHR P-EPDM



Figura 29 – Fluidez de la mezcla 50 PHR P-EPDM



Figura 30 – Fluidez de la mezcla 75 PHR P-EPDM



### 100 PHR P-EPDM

Figura 31 – Fluidez de la mezcla 100 PHR  
P-EPDM

- 5.3.1. Análisis de suciedad – en los puntos A de las muestras evaluadas (con relación a la figura 13) se observa que ninguna de ellas presentó ningún tipo de contaminación ni suciedad, indicando de este modo la completa compatibilidad del polvo de EPDM con la matriz elastomérica.
- 5.3.2. Análisis de flujo – Si se comparan los porcentajes establecidos en el molde de “araña” (figuras 12) con la figura 24 se nota un comportamiento de flujo similar hasta una concentración de 25 phr de E-EPDM (40% del flujo total). Inclusive, si se observan las figuras 29 y 30, 50 phr y 75 phr de P-EPDM (35% y 30% respectivamente), la disminución en el flujo es leve si se compara con las dos anteriores, lo que no se podría decir para concentraciones mayores, como la mezcla con 100 phr de P-EPDM, la cual tuvo una disminución en el flujo de 25%).
- 5.3.3. Análisis de frente de flujo – en las figuras 27, 28 y 29 se puede observar la excelente compatibilidad (punto C de la figura 15) de las mezclas evaluadas. No se observaron imperfecciones o rugosidades o elementos extraños en este punto, no se presentó “eflorescencia o blooming” de ninguna naturaleza.
- 5.3.4. Análisis de copiabilidad – si se observan las figuras desde la 27 a la 30 (mezcla pura hasta 75 phr de P-EPDM), se observa que se conserva una buena copiabilidad (puntos D de la figura 15), independiente del flujo analizado

anteriormente. De hecho, con las mezclas altamente cargadas de 100 phr P-EPDM se pueden observar estos puntos. Lo que nos indica que para canales muy estrechos o para moldes con geometrías complicadas estas mezclas tendrían buena copia del producto a vulcanizar.

#### 5.4. Viscosimetría Mooney

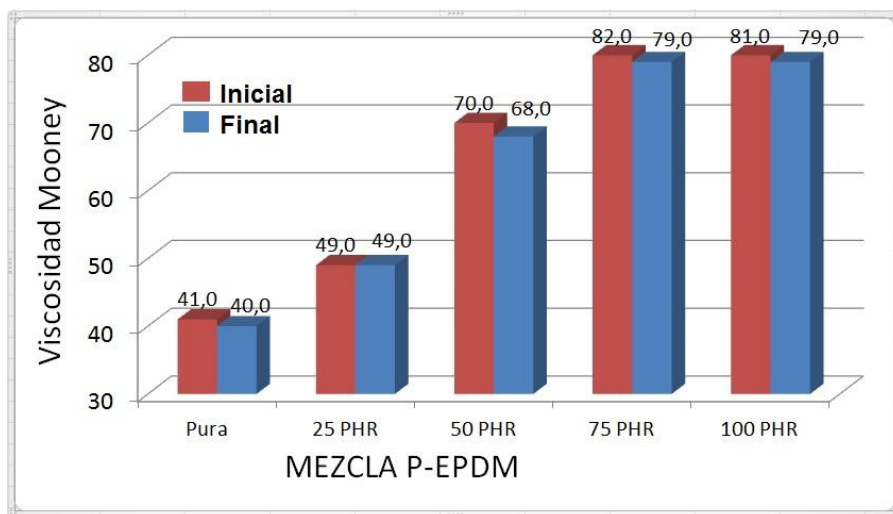


Figura 32 – Resultados de Viscosidad Mooney de las mezclas P-EPDM

Observando la figura 32 se nota el aumento de la viscosidad con el incremento de la cantidad de ripio de EPDM en la mezcla pura. Esto ya se observaba con los ensayos de fluidez explicados anteriormente.

#### 5.5. Análisis reométricos.

A continuación se muestran las curvas reométricas de las diferentes muestras evaluadas.

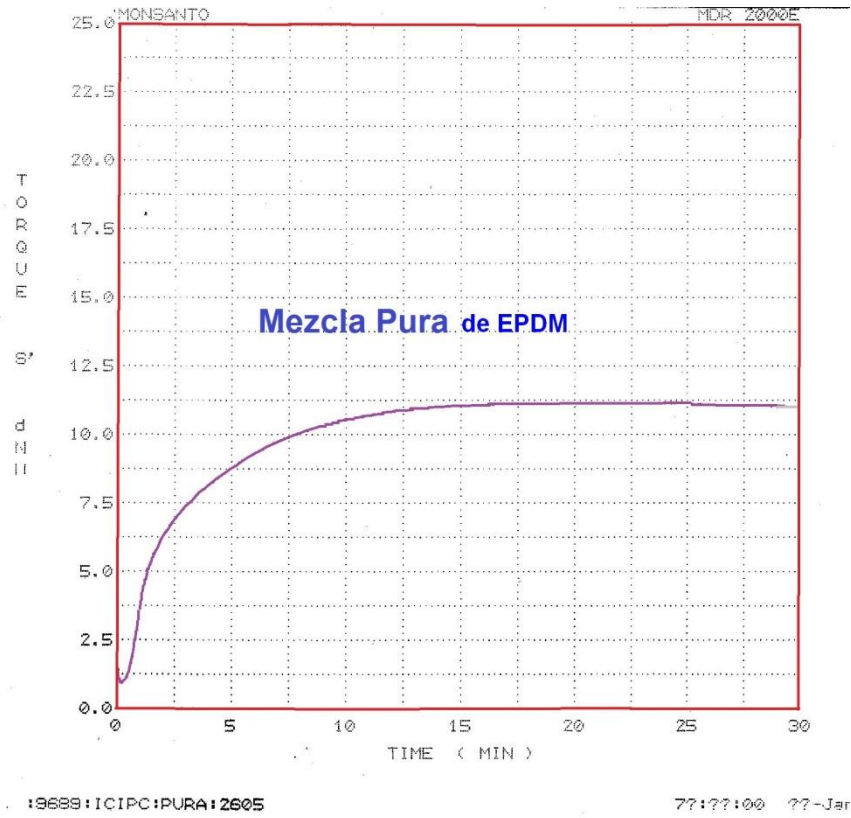


Figura 33 – Curva reométrica de la mezcla pura

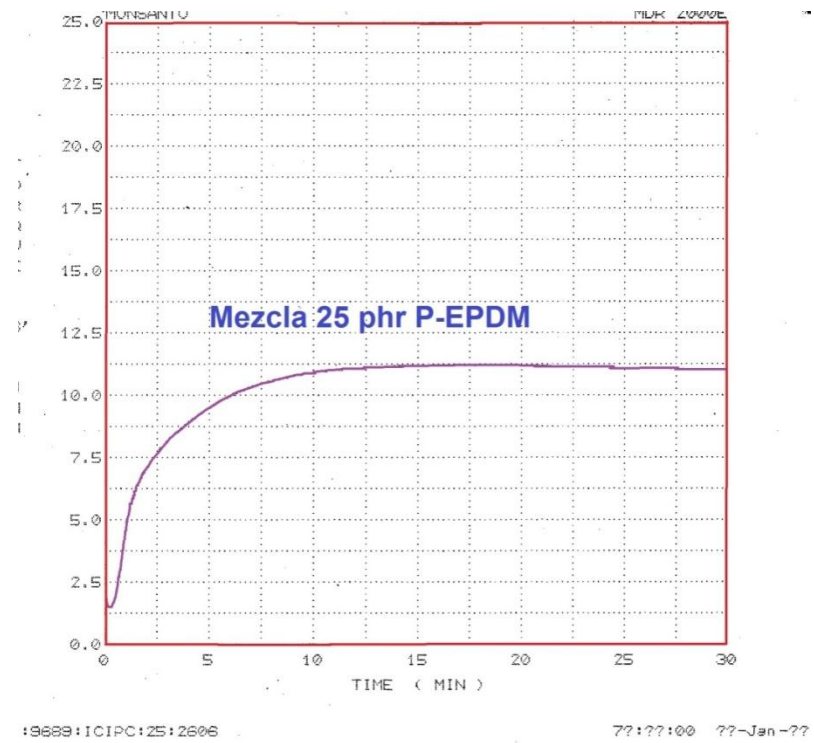


Figura 34 – Curva reométrica de la mezcla 25 phr P-EPDM

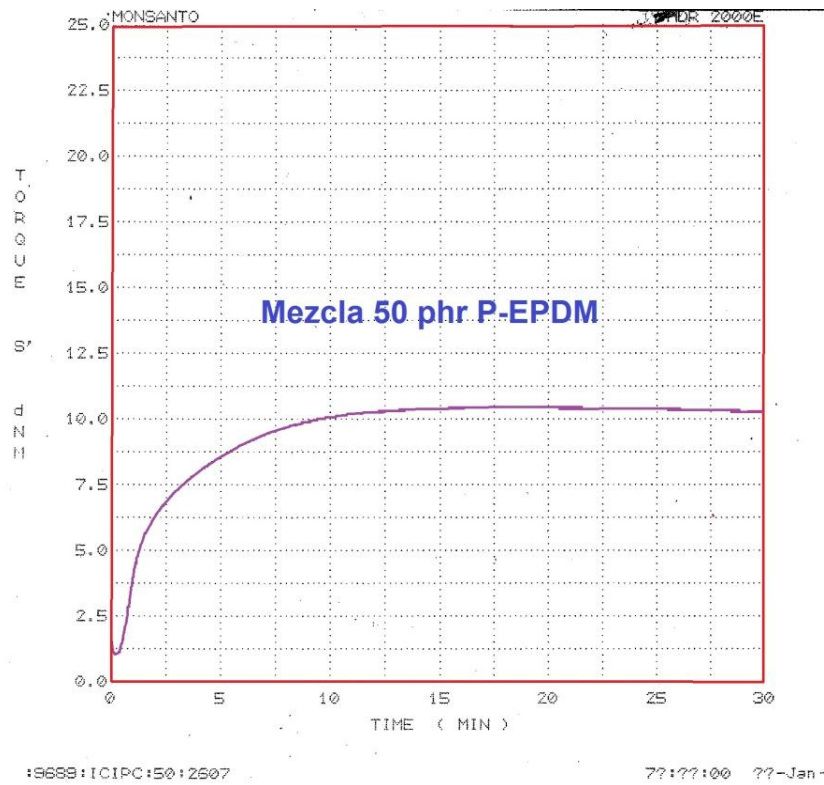


Figura 35 – Curva reométrica de la mezcla 50 phr P-EPDM

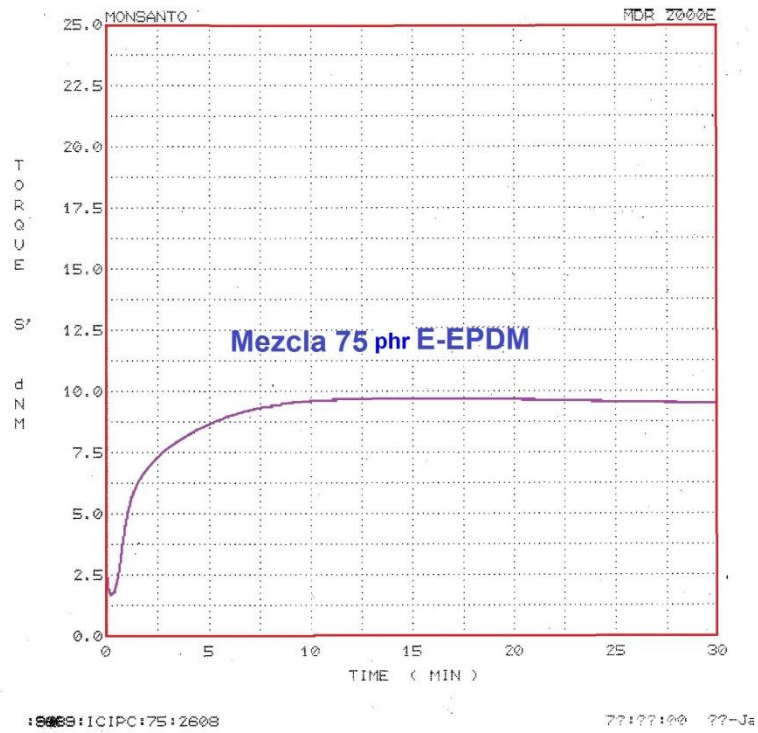
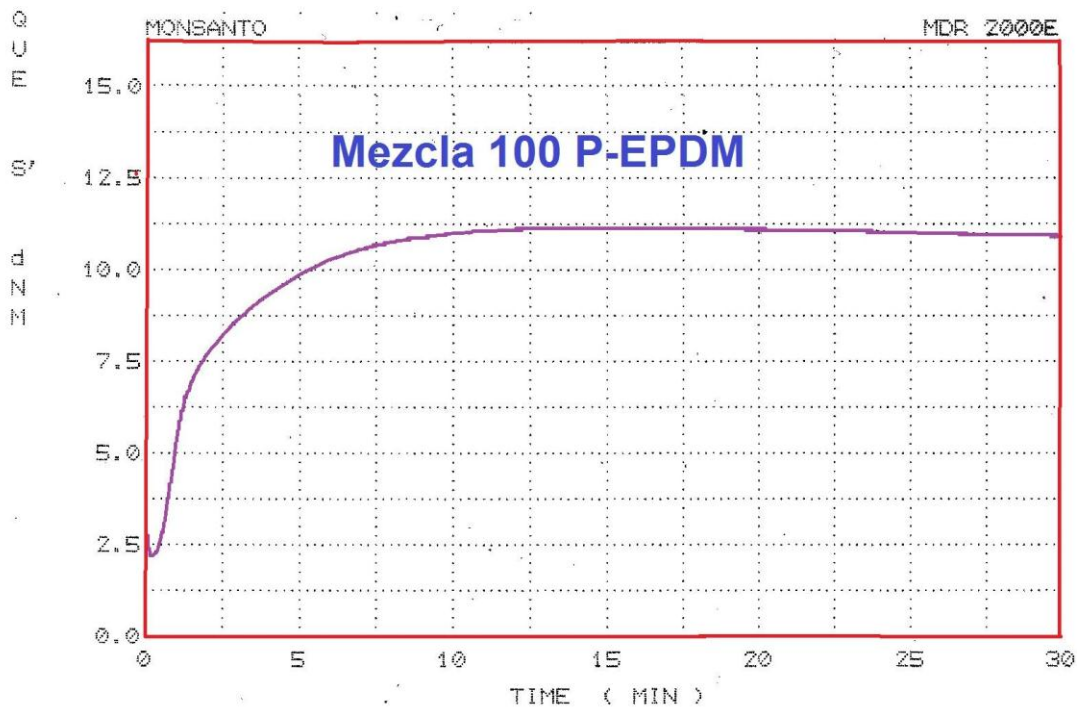


Figura 36 – Curva reométrica de la mezcla 75 phr P-EPDM



9889:ICIPC:100:2608

77:77:00 77

Figura 37 – Curva reométrica de la mezcla 100 phr P-EPDM

Análisis de las curvas reométricas:

Las graficas presentadas desde la No. 33 a 37 muestran en todas las mezclas P-EPDM, incluyendo la mezcla pura, un buen comportamiento en la estabilización, esto es, conservan sus propiedades con la temperatura. Lo que también reflejaría la conservación de propiedades en el desempeño. También se evidenció que no se presenta reversión (degradación del elastómero). De hecho, los datos arrojados por el equipo MDR 2000 dan como resultado que se ha alcanzado el “Plateau” (tabla 6).

Como observación, cabe entonces resaltar que el polvo de caucho en las mezclas P-EPDM no interfiere en la forma de la curva reométrica, cuando se compara con la mezcla pura sin el polvo de caucho.

Tabla 7 – Datos para los análisis de las curvas reométricas.

	Pura	25 phr P-EPDM	50 phr P-EPDM	75 phr P-EPDM	100 phr P-EPDM
Scorch (s)	42,00	39,00	40,00	38,00	38,00
ML (dN.m)	0,97	1.50	1.06	1.72	2.21
T-90 (s)	493,00	402,00	439,00	344,00	357,00
Torque Máximo (dN.m)	11.18	11.23	10.46	9.75	11.18
Velocidad (dN.m/s)	0,0181375	0,0213499	0,0186967	0,0203268	0,0221630
Velocidad relativa	1	1.030	1.177	1.121	1.221
Estabilización	Plateau	Plateau	Plateau	Plateau	Plateau

### 5.5.1. Análisis del Scorch (figura 38).

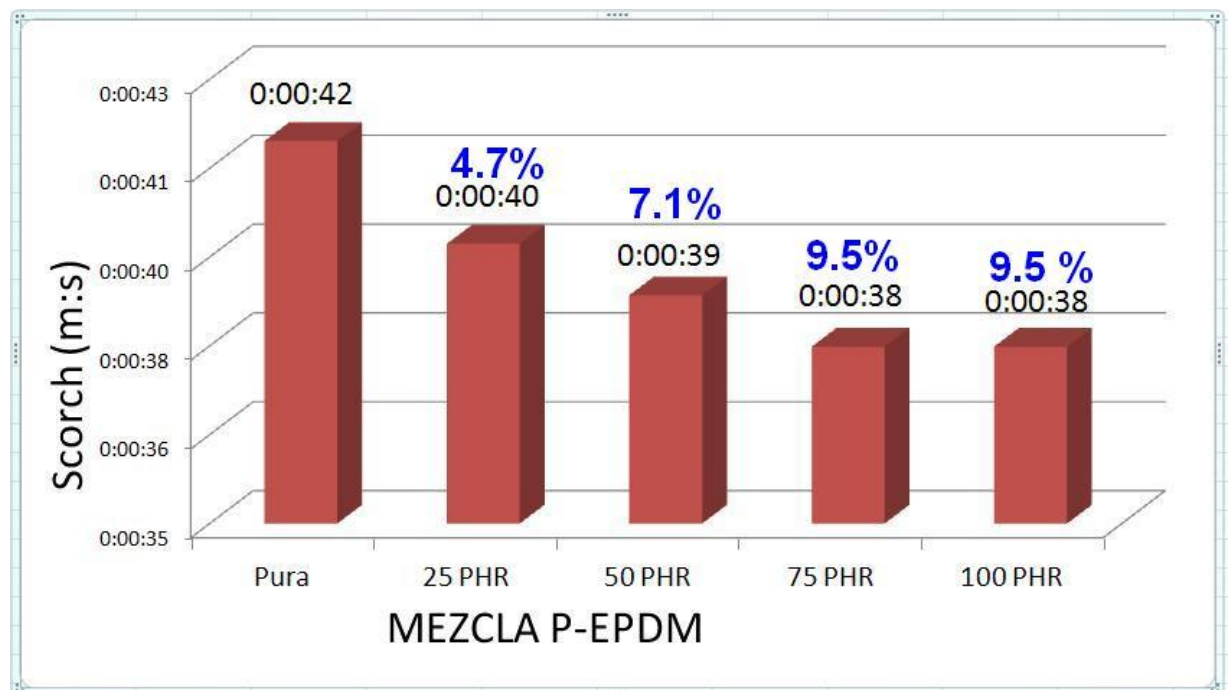


Figura 38 – Tiempo de scorch de las mezclas evaluadas

Se puede observar una leve disminución en el tiempo de scorch con el incremento en la cantidad de polvo en la mezcla virgen, sólo de 4 s hasta una cantidad de incorporación de 100 phr. El comportamiento anterior se podría explicar asumiendo que los acelerantes

incluidos en el polvo de caucho están reaccionando con la matriz del caucho puro, trayendo como consecuencia un más rápido inicio de la reticulación entre las cadenas del elastómero.

Si bien es cierto que limitaría un poco en el tiempo de proceso o de flujo del elastómero, se podría tomar como una ventaja, ya que se da la posibilidad de disminuir la cantidad de acelerantes en la mezcla virgen hasta volver a obtener el mismo tiempo de scorch de la misma, recordando que los acelerantes son muy costosos comparándolos con los demás ingredientes en la formulación y, en consecuencia, se disminuye el costo por kilo de la mezcla virgen.

#### 5.5.2. Análisis del Scorch mínimo (ML, figura 39).

Se observa un incremento en el torque mínimo cuando se incrementa la cantidad de polvo de EPDM en la mezcla virgen. Lo anterior ya se evidenció en el análisis de la fluidez, la cual disminuye con el incremento en la cantidad de polvo de EPDM.

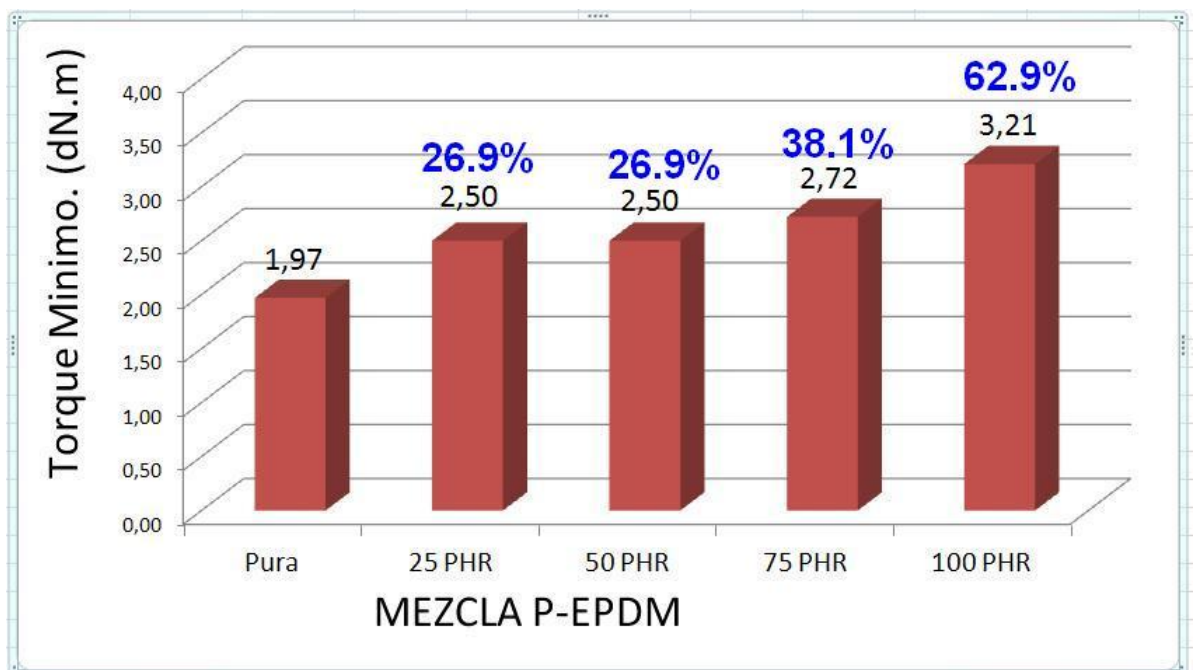


Figura 39 – Torque mínimo de las mezclas evaluadas.

5.5.3. Análisis del T-90 (figura 40):

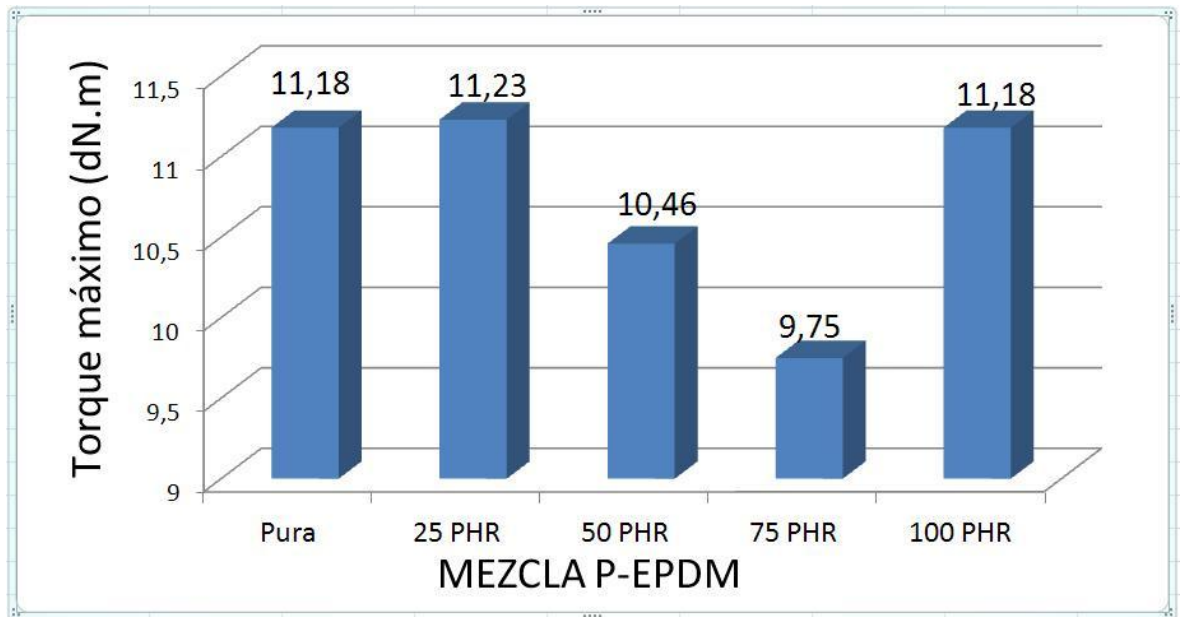


Figura 40 – Torque máximo de las mezclas evaluadas

Se observa que prácticamente no hay variación en el torque máximo cuando se compara con el valor de la mezcla virgen, salvo en la mezcla de 75 phr donde disminuye hasta 9.75 MPa (12. 79 del valor original).

5.5.3. Análisis del T-90 (figura 41)

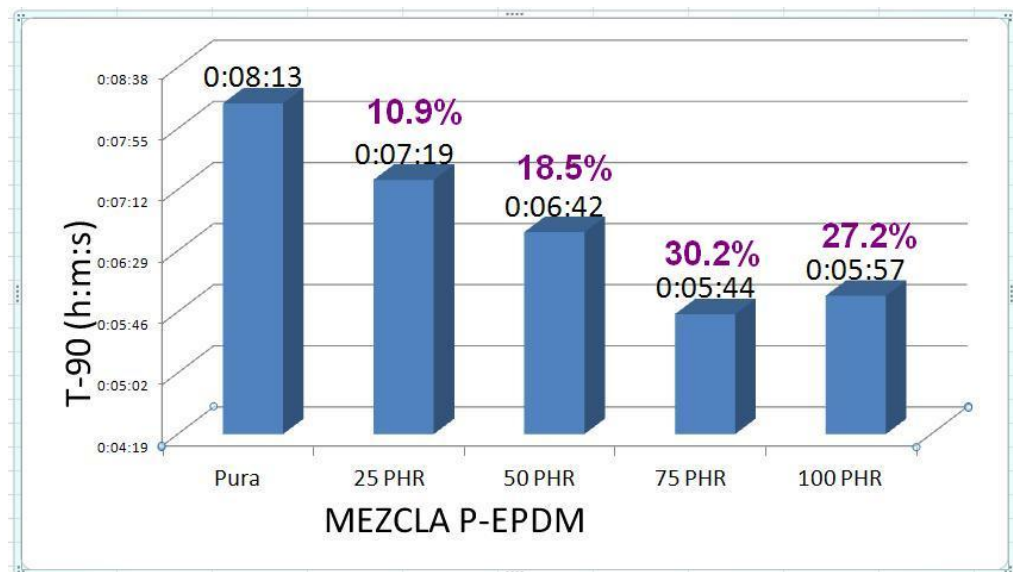


Figura 41 – T-90 de las mezclas evaluadas.

Como en el caso del tiempo de scorch de la figura 36, también se puede observar una disminución en el tiempo óptimo de vulcanización o T-90 con el incremento en la cantidad de polvo en la mezcla virgen. El comportamiento anterior se podría explicar también asumiendo que los acelerantes incluidos en el polvo de caucho están reaccionando con la matriz del caucho puro, trayendo como consecuencia una más rápida reticulación entre las cadenas del elastómero.

Esto podría ser una ventaja, si se analiza que se presenta la posibilidad de disminuir la cantidad de acelerantes en la mezcla virgen hasta volver a obtener el mismo tiempo óptimo de vulcanización o T-90 de la misma, recordando que los acelerantes son muy costosos comparándolos con los demás ingredientes en la formulación y, en consecuencia, se disminuye el costo por kilo de la mezcla virgen.

Si se logra mantener estos valores de T-90, la consecuencia sería un ahorro en el tiempo de utilización de los equipos de vulcanización, y ahorro en el personal que manejan los equipos, además un ahorro asociado en el consumo de energía.

#### 5.5.4. Análisis de la Velocidad relativa de vulcanización (figura 42).

La velocidad relativa de reticulación (concerniente a la mezcla pura de EPDM) en todas las mezclas de P-EPDM se incrementa con el aumento del polvo de caucho de EPDM en la mezcla virgen, lo que trae como consecuencia un menor tiempo de desmoldeo, una vez haya iniciado el proceso de vulcanización, o sea al final que se haya cumplido el tiempo de scorch.

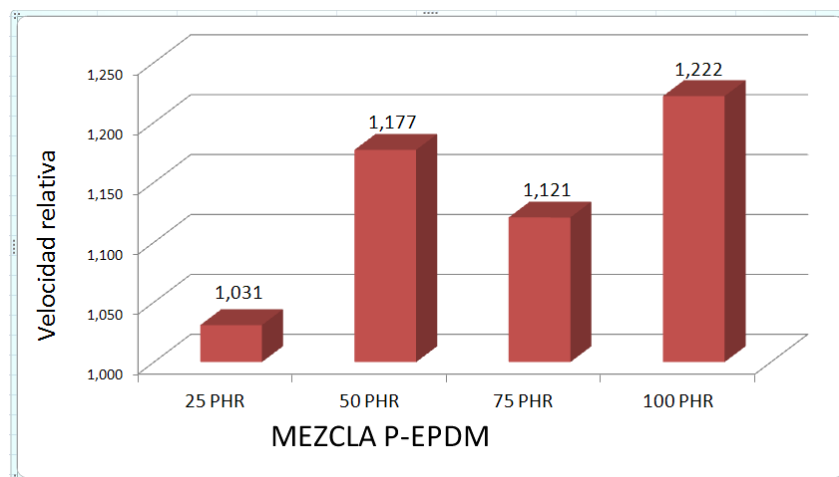


Figura 42 – Velocidad relativa de reticulación de las mezclas evaluadas.

Lo anterior repercute en un ahorro en el tiempo de utilización de los equipos de vulcanización, ahorro en el personal que opera el equipo, ahorro en el consumo de energía.

## 5.6. Resistencia a la tensión/elongación.

### 5.6.1. Análisis de Resistencia a la tensión (figura 43):

En las mezclas sin envejecer, se puede observar que no hay disminución significativa en la resistencia a la tensión hasta los 50 phr (2.5%) y una leve disminución hasta los 75 phr (8.8%). Cuando se adicionan 100 phr, esta disminución se incrementa a 17.7%.

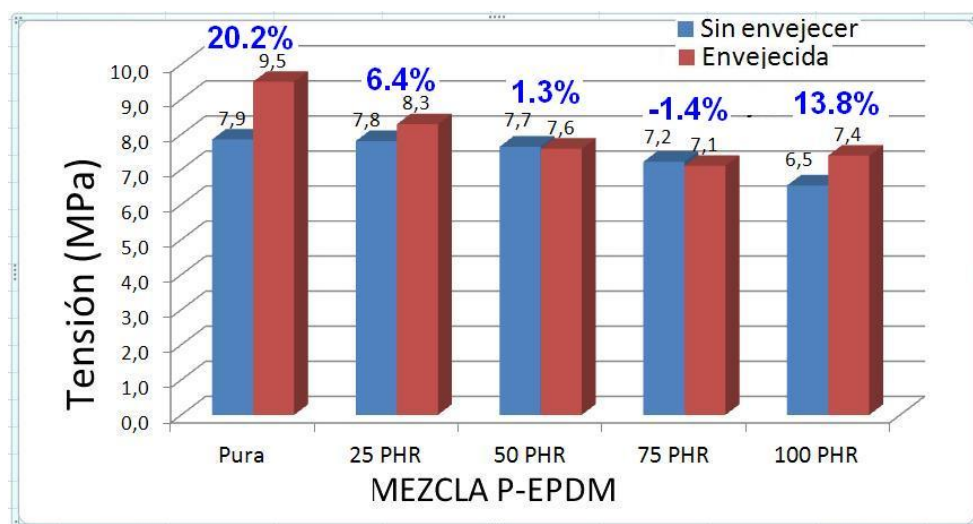


Figura 43 – Resistencia a la tensión hasta la rotura de las mezclas evaluadas.

Con relación a los resultados de envejecimiento, en términos generales se puede observar un aumento en la resistencia a la tensión si se compara con su valor inicial.

Esto se podría explicar, como en los resultados reométricos anteriormente detallados, como una reticulación adicional entre el polvo de caucho de EPDM y la mezcla virgen, (migración de acelerantes contenidos en el polvo de caucho de EPDM [84, 85]), lo que

trae como consecuencia un aumento en la densidad de reticulación y, consecuentemente, un aumento en la resistencia a la tensión.

En los vulcanizados de EPDM es muy frecuente que se presente un afloramiento (o “blooming” [84, 85]) del azufre, presentándose superficialmente como una parte “vidriosa” de color amarillento. Es quizás que éste azufre que no logra incorporarse cuando se vulcanizase, esté reaccionando con la mezcla virgen, obteniéndose un tiempo de scorch y un T-90 menores y un aumento en la resistencia a tensión después de envejecido. En los resultados no se presentó este afloramiento en ninguna de las mezclas.

#### 5.6.2. Elongación a la ruptura (figura 44):

En las mezclas sin envejecer, se puede observar que en la mezcla de 25 phr P-EPDM hay una disminución de 8.2% en la elongación a la rotura, un 9.8% con 50 phr, un 14.5% con 75 phr y un 17.6% con 100 phr de polvo de caucho de EPDM.

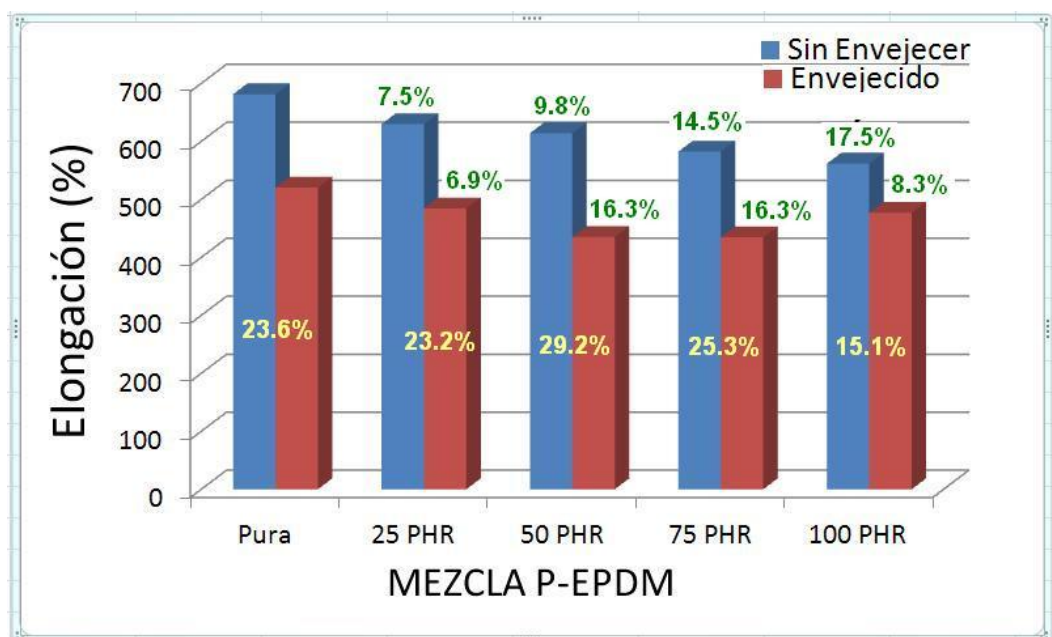


Figura 44 – Elongación hasta la rotura de las mezclas evaluadas.

En el envejecimiento no se comparan ensayos entre las mismas mezclas, ya que esto depende muchos factores de la formulación empleada, como agentes de protección, el

elastómero empleado, el sistema de aceleración (azufre o peróxido), sistema de aceleración convencional, semieiciente, eficiente, etc. Es por esto que solamente se comparan con los de la mezcla pura.

En estos ensayos de envejecimiento, se presenta una disminución de 6.9% en mezclas con 25 PHR, de 16.3% en las mezclas de 50 phr y de 75% phr y, sorpresivamente de sólo 8.2% con 100%.

La propiedad de elongación en un envejecimiento, por lo general, es una propiedad antagónica con la resistencia a la tensión, o sea, mientras hay un aumento en la resistencia a la tensión, hay una disminución en la elongación.

Si se compara el envejecimiento entre las mismas mezclas, se observa una disminución en la mezcla pura, de 23.6%, de 23.1% en la mezcla de 25 phr, de 29.17% en la mezcla de 50 phr, de 25.25% con 75 phr y de 15.07% con 100 phr de polvo de caucho EPDM.

Debido al aumento de la densidad de reticulación, los enlaces entre las cadenas elastoméricas se vuelven más fuertes, aumentando su resistencia a la tensión, pero a su vez disminuyendo su flexibilidad o su elongación.

Si se comparan los anteriores resultados de las diferentes mezclas de P-EPDM con la mezcla pura, se nota que el comportamiento es muy similar, de lo que se concluye que la incorporación de polvo de caucho de EPDM en la mezcla virgen no interfiere en el envejecimiento.

#### 5.6.3. Retención de propiedades (figura 45):

Es importante para un producto de caucho vulcanizado que en su desempeño y a través del tiempo conserve sus propiedades originales, una vez hayan sido aprobadas. Para lo anterior se acostumbra hacer una comparación entre la resistencia a la tensión original con la envejecida.

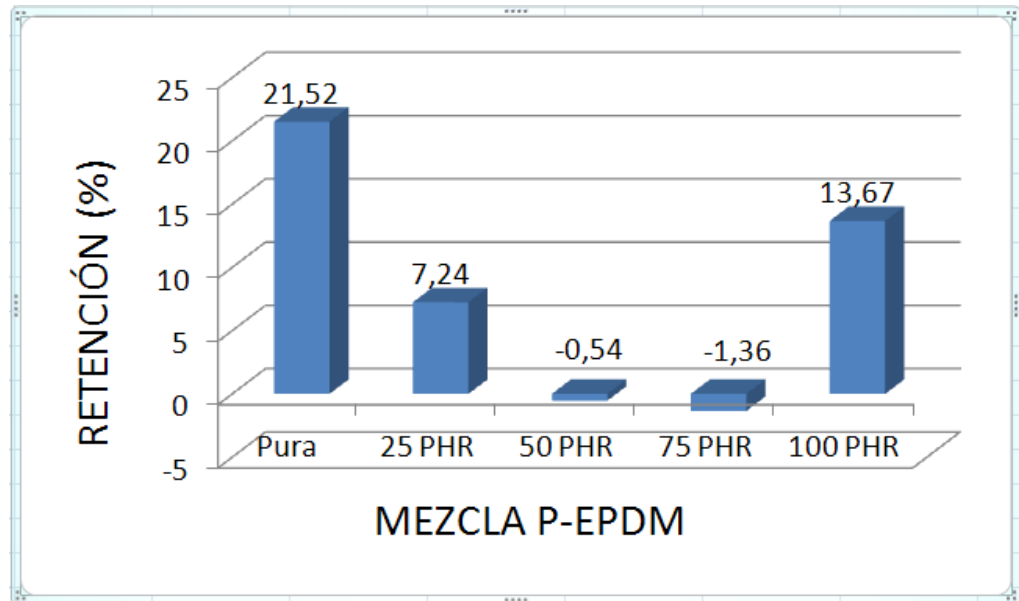


Figura 45 – Retención de la resistencia a la tensión en el envejecimiento acelerado de las mezclas evaluadas.

Se puede observar en la figura 45 que para todas las mezclas el comportamiento en la retención de propiedades al cabo del tiempo es muy bueno. Lo anterior ya se había analizado en el comportamiento de las curvas de vulcanización, en donde se presenta el “plateau”.

#### 5.6.4. Módulo al 300% (figura 46):

Si se comparan los datos reportados en la figura 46, se observa que se conservan los módulos, inclusive con la mezcla P-EPDM con 100 phr de polvo de caucho de EPDM.

#### 5.7. Dureza Shore A, ASTM D2240, [72](figura 47).

Se puede observar que la dureza shore A cambia con el incremento en la concentración de polvo de caucho de EPDM en la mezcla virgen. El mismo comportamiento se presenta en las muestras envejecidas si se compara con la variación en la mezcla virgen. Pero este cambio no es significativo debido a que la norma permite una variación hasta de  $\pm 5$  puntos de dureza.

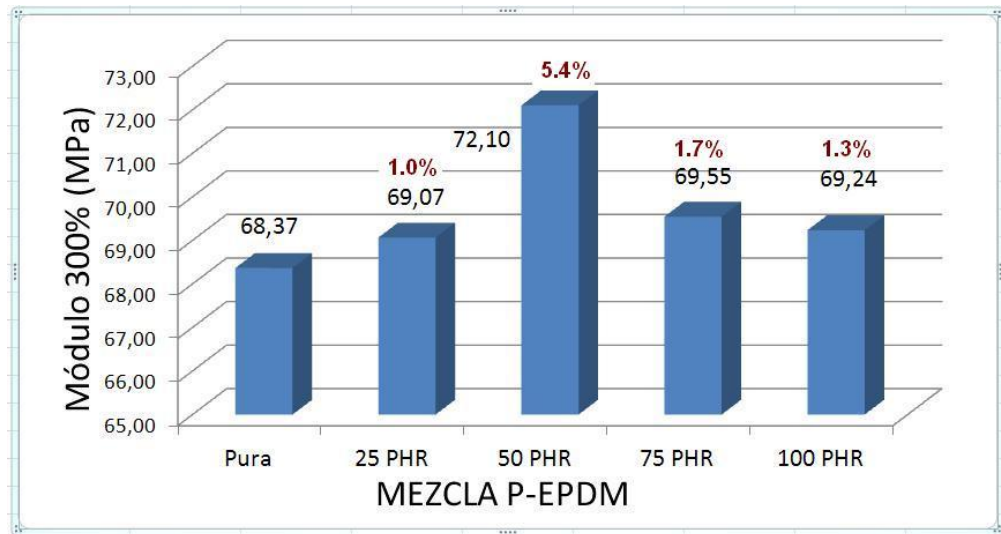


Figura 46 – Módulo al 300% de las mezclas evaluadas.

El cambio en la dureza después de un envejecimiento depende de los ingredientes usados en la formulación, tales como las cargas reforzantes, plastificantes, inclusive del sistema de aceleración.

Ya que estos parámetros se mantuvieron constantes en las mezclas, la dureza también se mantuvo constante.

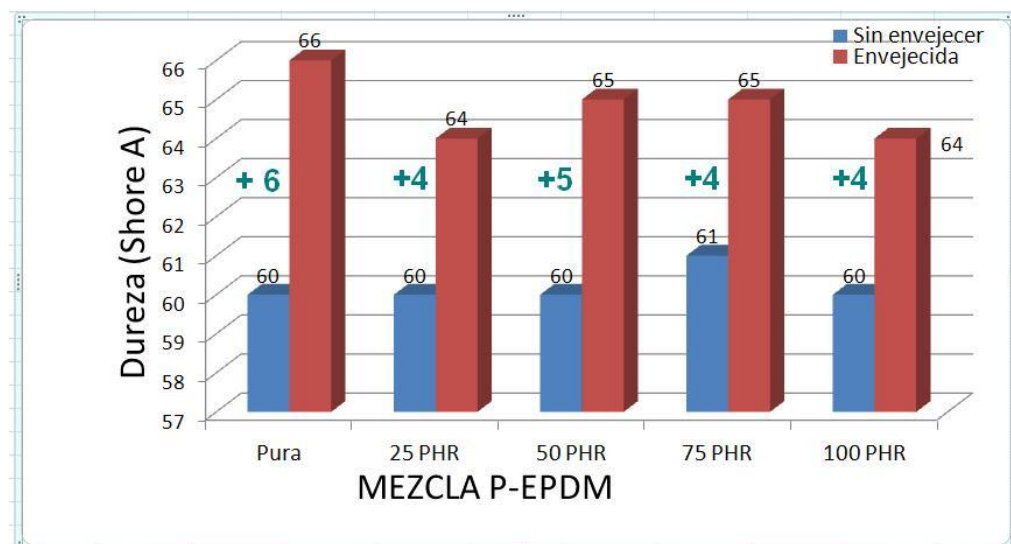


Figura 47 – Dureza Shore A de las mezclas evaluadas.

Esta conservación en la dureza shore A con el incremento en la concentración de polvo de caucho EPDM da una mayor seguridad a las mezclas P-EPDM, sin el peligro de cambiarla cuando se tiene una dureza ya establecida, lo cual implicaría cambios en la formulación.

#### 5.8. Resistencia a la abrasión (figura 48):

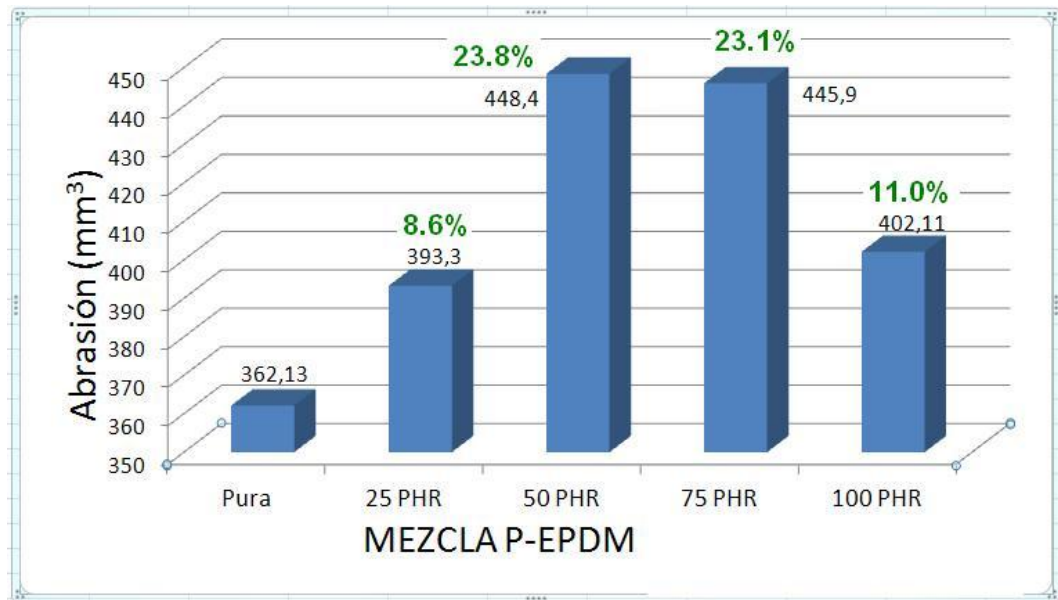


Figura 48 – Resistencia a la abrasión de las mezclas evaluadas.

La resistencia a la abrasión es el desgaste que sufre un material cuando es sometido a un medio abrasivo. Se basa en la norma DIN 53516 [70] y el valor se da como un desgaste volumétrico, ya que se tiene en consideración la densidad de la mezcla.

Se puede observar de la figura 47 que hay un desmejoramiento de la resistencia a la abrasión con el incremento en la concentración de polvo de caucho de EPDM, y esto se ve más acentuado en las mezclas con 50 phr y 75 phr.

#### 5.9. Densidad, ASTM D792 [82] (figura 49):

Es de importancia resaltar que la densidad final de un compuesto de caucho depende de la densidad de cada uno de sus ingredientes. Cualquier variación en la cantidad de algún ingrediente, se verá reflejado en un cambio en la densidad final de la mezcla.

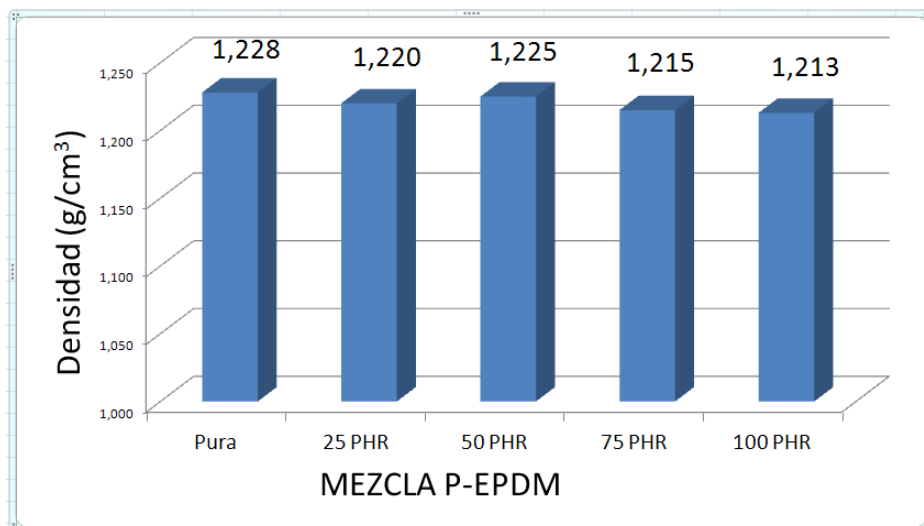


Figura 49 – Densidad de las mezclas evaluadas.

Algunas normas de especificaciones de productos, establecen por ejemplo una densidad máxima, con el fin de evitar que su producto tenga “cargas” de relleno que, en la mayoría de las aplicaciones, disminuyen significativamente las propiedades de desempeño.

Prácticamente no hubo diferencia de la densidad con el incremento de la concentración de polvo de caucho EPDM. Esto era lo esperado, ya que el polvo de caucho de EPDM provino de los desechos de los vulcanizados de EPDM y se mezcló con la mezcla virgen de la cual provenían.

#### 5. 10. Deformación remanente por compresión “Compression set”, ASTM D395 [73] (figura 50).

Se observa de la figura 48 que se presenta una variación entre 40% y 44% de compression set ( $\pm 2\%$ ), alrededor del valor de la mezcla pura. Este valor no es significativo en los ensayos de los elastómeros. Por lo general, esta variación es representativa cuando es superior al 5%.

Esto demuestra un resultado positivo cuando se incrementa la concentración de polvo de caucho de EPDM cuando se mezcla con mezclas puras.

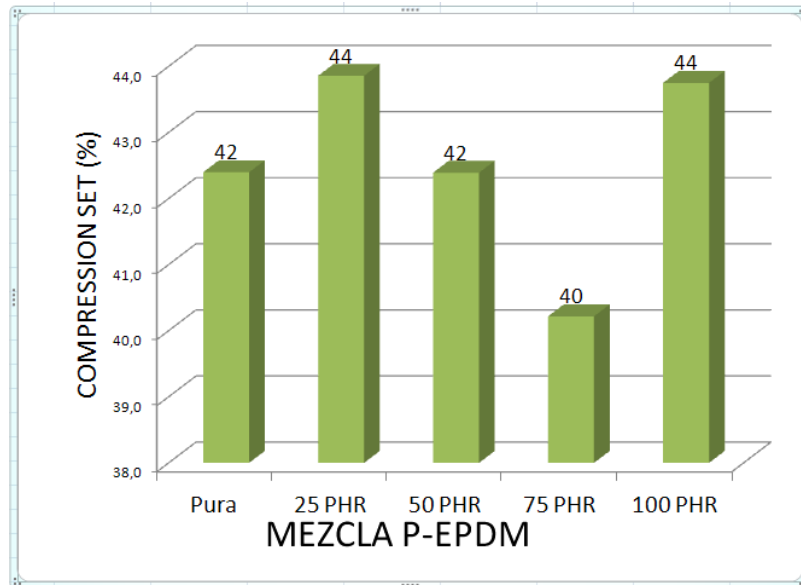


Figura 50 – Compression set de las mezclas evaluadas.

#### 5.11. Análisis de costos en la materia prima de la mezcla (figuras 51 y 52).

El costo por kilo de la mezcla depende del costo de cada uno de los ingredientes usados en la formulación. Los costos de las mezclas empleadas fueron elaborados con base en los valores regionales de diciembre de 2011 (\$800/kg para el pulverizado de caucho).

Los datos reportados en las figuras 51 y 52 muestran una reducción hasta del 16.6% cuando se emplean concentraciones de 100 phr en mezclas vírgenes de EPDM.

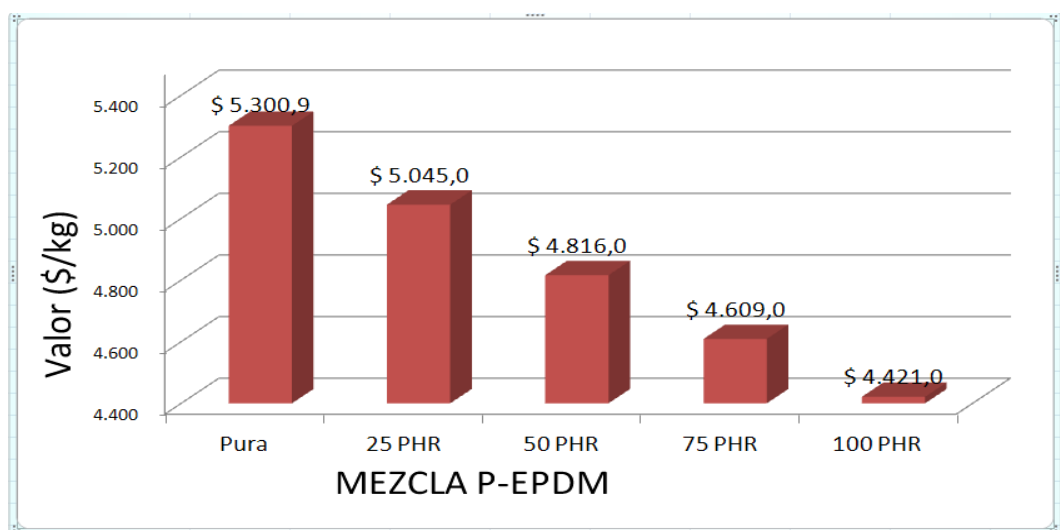


Figura 51 – Valor por kilo de las mezclas evaluadas (precios enero de 2012).

Este porcentaje es bastante interesante cuando se sacrifican algunas de las propiedades reportadas anteriormente. Pero si se tienen en cuenta que en términos generales las propiedades son buenas hasta 75 phr de polvo de caucho de EPDM, se conseguiría un ahorro de 13.1% que aún es bastante significativo para los industriales del caucho.

En el cálculo de este ahorro económico, no se tuvo en cuenta los costos de operación de los equipos, el tiempo del operario, el significado del manejo de los residuos sólidos en el área de trabajo, su almacenamiento, las personas involucradas en esa labor, la disposición final; algunas empresas de aseo cobran por la recolección y disposición final, entre otros gastos.

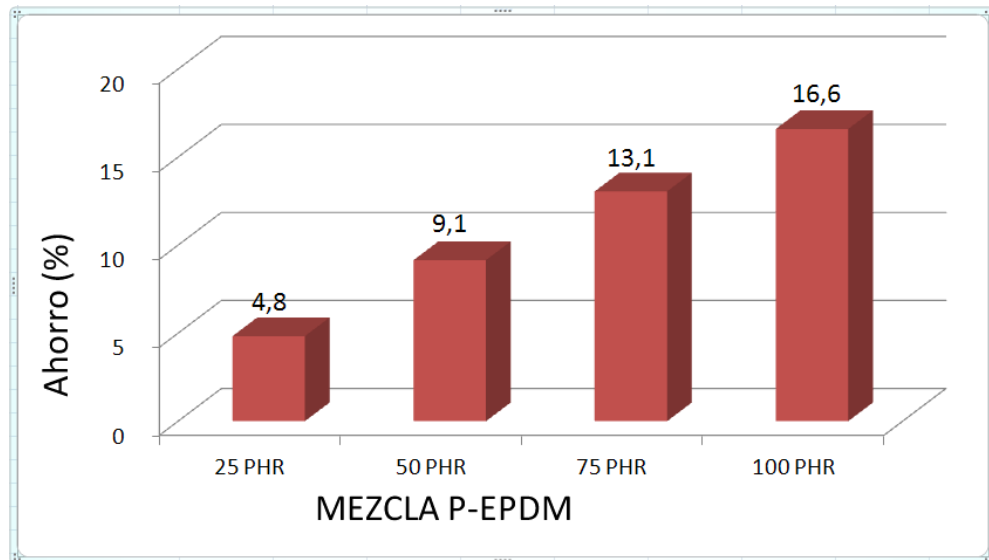


Figura 52 – Porcentaje de ahorro en la materia prima al incorporar Polvo de caucho EPDM en la mezcla virgen.

## 6. CONCLUSIONES.

### 6.1. CONCLUSIÓN GENERAL

Como conclusión general, se ha demostrado que se puede utilizar el polvo de caucho pos industrial de EPDM en material virgen de mezclas de EPDM hasta una concentración de 75 ph, sin que desmejore apreciablemente las propiedades mecánicas de los productos vulcanizados. Asociado a lo anterior, se mejoran propiedades reológicas como los tiempos de scorch, el T-90, la velocidad de curado y se conserva la estabilización al cabo del tiempo “plateau”.

### 6.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS.

- Los análisis termogravimétricos no mostraron diferencias en las temperaturas de máxima descomposición ni en los porcentajes en los rangos establecidos en la tabla 6 de las mezclas P-EPDM cuando se comparan con la mezcla pura, indicando que su densidad se mantiene constante. O sea, no hay variación en las concentraciones con el incremento de polvo de caucho de EPDM en la mezcla virgen.
- Los ensayos de fluidez en el molde “araña” mostraron una disminución en el flujo con el aumento de polvo de caucho de EPDM, pero no mostraron contaminaciones, ni eflorescencias, ni materiales incompatibles, como también buena “copiabilidad” aún a altas concentraciones del polvo de caucho de EPDM.
- La viscosidad, como en la fluidez, fue aumentando con el incremento en la cantidad de polvo de caucho EPDM. Esto es importante considerarlo en los procesos de extrusión e inyección del caucho.
- El tiempo de Scorch y el T-90 disminuyeron con el incremento en la concentración de polvo de caucho de EPDM (9.5% Y 27.2% respectivamente), lo que es una ventaja, ya que para mantener el mismo T-90 de la mezcla virgen, Todas las curvas reométricas, incluyendo la mezcla virgen, mostraron una excelente estabilización en el tiempo, lo que trae como consecuencia una buena conservación de las propiedades en el desempeño de los productos vulcanizados.

- En el mínimo torque (ML), y como sucedió en la fluidez y en la viscosidad, aumentó con el incremento en la proporción de polvo de caucho EPDM, hasta en un 62.9%.
- El torque máximo prácticamente se mantuvo estable, salvo la mezcla con 75 phr de reciclado, en el cual su valor fue 12.79%.
- La resistencia a la tensión prácticamente se mantuvo estable hasta una concentración de 75 phr de polvo de caucho EPDM. Los ensayos de envejecimiento mostraron un incremento hasta un 13.8%, y el comportamiento fue similar con relación a la mezcla virgen.
- La elongación a la ruptura disminuyó con el aumento de polvo de caucho EPDM. Un 17.5% en las mezclas sin envejecer, un 17.3% en las mezclas envejecidas, y entre las mismas mezclas entre un 23.6% y 15.1%.
- Los ensayos de resistencia a la tensión de las muestras envejecidas mostraron que la retención de propiedades aumentó, en términos generales, con el incremento en la cantidad de polvo de caucho EPDM, lo que es un beneficio.
- El módulo al 300% se mantuvo estable con el incremento en la concentración de polvo de caucho de EPDM. Se produjo un incremento no significativo de 3.73 MPa, 5.4%.
- La dureza Shore A y la densidad se mantuvieron estables con el incremento en la concentración de polvo de caucho EPDM, pero la resistencia a la abrasión desmejoró hasta un 23.8% de la mezcla virgen.
- Debido al bajo costo del polvo de caucho de EPDM (\$800/kg, el valor por kilogramo de mezcla, disminuyó con el aumento de la concentración del polvo de caucho de EPDM. Se podría pensar en la utilización de este polvo hasta una concentración de 75 phr (13.1%). Este ahorro sería mayor si se toman en cuenta otras consideraciones, tales como costo de bodegaje, costos de pago por la disposición final de los desechos, tiempo de personal para la manipulación, disminución de cantidad de acelerantes, entre otros. También hay que tomar en cuenta que este valor sería menor si la empresa asume pulverizar el desecho en la misma planta.
- La velocidad de reticulación o vulcanización aumentó hasta 1.22%, lo cual es un beneficio ya que se ahorra en los tiempos de vulcanización (operario, uso de equipos).

- El “compression set” varió sólo en un  $\pm 2\%$ , lo cual no es significativo en este ensayo. Se considera significativo cuando el cambio supera el 5%.

## 7. RECOMENDACIONES PROPUESTAS Y FUTUROS ESTUDIOS.

- En el presente estudio solamente se utilizó un polvo de caucho de malla 40. Se sugiere pensar en realizar ensayos con mayores mallas como por ejemplo mallas 80 y 100.
- También se utilizó la misma matriz elastomérica, esto es, tanto el polvo de caucho como la mezcla virgen fueron con base en EPDM. Sería interesante realizar investigaciones haciendo mezclas con diferente matriz elastoméricas, incluyendo cauchos polares y no polares.
- Debido a que el azufre fue un ingrediente clave en los resultados obtenidos, y as mezclas evaluadas utilizaron un sistema de aceleración con azufre, con las mismas concentraciones., sería apropiado el comparar sistemas de aceleración convencional, semieiciente, eficientes y con peróxidos.
- Otro aspecto importante es ensayar con una preparación de la superficie del polvo de caucho de EPDM para inducirle una polaridad adecuada y pueda tener una mayor interacción con la matriz del caucho virgen, como por ejemplo, una cloración.
- Se sugiere la disminución de cantidad de acelerantes, lo cual tendría como resultado una mezcla más económica debido a que estos acelerantes son costosos. Lo anterior se podría asociar a una migración de azufre contenido en el polvo de caucho EPDM hacia la mezcla virgen.
- El incremento en el torque mínimo con el aumento en la concentración de pulverizado de caucho se puede asociar con enl comportamiento en los equipos de proceso, en el sentido que van a necesitar un mayor consumo de energía para conservar la misma producción. Las empresas de manufactura deben cuestionarse y tomar decisiones acerca de este factor. Que beneficios le traería

económicamente si se compara esto con el ahorro económico del precio del kilo de mezcla.

- Las empresas de caucho deben tomar las decisiones con relación a la cantidad utilizada contra las propiedades mecánicas exigidas en los productos vulcanizados. Según los resultados anteriores, y para la mezcla estándar utilizada, se podría recomendar la utilización de polvo de caucho de EPDM, inclusive hasta los 75 phr sin que haya una disminución significativa en la resistencia a la tensión.
- Con relación a los resultados de la elongación a la ruptura, las empresas de caucho deberán tomar decisiones si estas disminuciones en la elongación a la rotura son representativas en los productos vulcanizados. Por lo general, las exigencias de la elongación a la rotura son menores cuando se comparan con aquellas exigidas de resistencia a la tensión.
- Otras aplicaciones como relleno “activo” podrían ser:
  - Poliolefinas
  - Debido a su alta resistencia a las condiciones climáticas, se pueden mejorar propiedades antioxidantes y antiozonantes en cauchos como SBR y NR.
  - Aplicaciones en pisos y adoquines con PU.

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

1. P. Rajalingam and W. E. Baker, RUBBER CHEM. TECHNOL. **65**, 908 (1992).
2. P. Rajalingam, J. Sharpe, and W. E. Baker, RUBBER CHEM. TECHNOL. **66**, 664 (1993).
3. N. Suma and J. Rani, *Int. J. Polym. Mater.* **21**, 127 (1993).
4. J. D. Osborn, *Rubber World* **212(2)**, 34 (1995).
5. A. A. Phadke, S. K. Chakraborty, and S. K. De, RUBBER CHEM. TECHNOL. **57**, 19 (1984).
6. M. Tipanna and D. D. Kale, RUBBER CHEM. TECHNOL. **70**, 815 (1997).
7. B. D. Baumann, *Rubber World* **212(2)**, 30 (1995).
8. E. L. Rodriguez, *Polym. Eng. Sci.* **28**, 1445 (1988).
9. S. Al-Malaika and E. J. Amir, *Polym. Degrad. Stab.* **26**, 31 (1993).
10. T. Luo and A. I. Isayev, *J. Elast. Plast.* **30**, 133 (1998).
11. D. Gibala and G. R. Hamed, RUBBER CHEM. TECHNOL. **67**, 636 (1994).
12. D. Gibala, K. Laohapisitpanich, D. Thomas, and G. R. Hamed, RUBBER CHEM. TECHNOL. **72**, 357 (1999).
13. A. A. Phadke and S. K. De, *Conserv. Recycl.* **9**, 271 (1986).
14. A. A. Phadke, A. K. Bhowmick, and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 4063 (1986).
15. D. Gibala, D. Thomas, and G. R. Hamed, RUBBER CHEM. TECHNOL. **69**, 115 (1996).
16. G. Adam, A. Sebenik, U. Osredkar, F. Ranogajec, Z. Veksli, RUBBER CHEM. TECHNOL. **64**, 133 (1991).
17. W. Klingensmith and K. Baranwal, *Rubber World* **218(3)**, 41 (1998).
18. E. M. Fesus and R. W. Eggleton, *Rubber World* **203(6)**, 23 (1991).
19. I. W. Dierkes, *Rubber World* **214(2)**, 25 (1996).
20. D. Mahlke, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **46**, 889 (1993).
21. M. A. L. Verbruggen, L. van der Does, J. W. M. Noordermeer, M. van Duin, H. J. Manuel, "Mechanisms involved in recycling of NR and EPDM", paper No. 57

- presented at a meeting of the Rubber Division, ACS, Nashville, Tennessee, Sept 29 - Oct 2 (1998); abstract in RUBBER CHEM. TECHNOL. **72**, 242 (1999).
22. *Isayev, A. I.* in: Encyclopedia of Materials: Science and Technology., Elsevier Science Ltd, Oxford, p. 2472-2474 (2003).
  23. *Noordermeer, J. W. M.* in: Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology. *Kirk, R. E., Othmer, D. F., and Grayson, M.* (Eds.), Wiley Interscience, (1993).
  24. *Burridge, E.*, en: European Chemical News 82, 2137, p.16 (7-3-2005).
  25. *Morton, M.*, Rubber Technology., van Nostrand Reinhold Company Inc., (1987).
  26. *Burridge, E.*, en: European Chemical News 10-16 March 2003, p.15 (2003).
  27. *International Institute of Synthetic Rubber Producers.*  
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1822>.
  28. *Burridge, E.*, en: European Chemical News 82, 2137, p.16 (7-3-2005).
  29. *Burridge, E.*, en: European Chemical News 82, 2137, p.16 (7-3-2005).
  30. *Manuel, H. J. and Dierkes, W.*: Rapra Review Reports, Vol. 9 No. 99 (1999).
  31. *Paul, J. P.*, Chemtech 9, p.104-108 (1979).
  32. *Dierkes, W. K.*, Recent Research Developments in Macromolecules 7, p.265-292 (2003).
  33. *Dierkes, W. K.* en: Rubber Recycling. *De, S. K.*, Ed., CRC Press LLC, (2004).
  34. *Jang, J. W., Yoo, T. S., Oh, J. H., and Iwasaki, I.*, Resources Conservation and Recycling 22, p.1-14 (1998).
  35. *Mouri, M., Sato, N., Okamoto, H., Matsushita, M., Honda, H., Nakashima, K., Takeuchi, K., Suzuki, Y., and Owaki, M.*, International Polymer Science and Technology 27, p.T/17-T/22 (2000).
  36. *Warner, W. C.*, Rubber Chemistry and Technology 67, p.559-566 (1994).
  37. *Verbruggen, M. A. L., van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., van Duin, M., and Manuel, H. J.*, Rubber Chemistry and Technology 72, p.731-740 (1999).
  38. EP 0690091 A1 (1995), *Sekhar, B. C.*
  39. *Otsuka, S., Owaki, M., Suzuki, Y., Honda, H., Nakashima, K., Mouri, M., and Sato, N.*, en: SAE Technical Paper Series 2000-01-0015, (2000).
  40. *Fukumori, K., Matsushita, M., Okamoto, H., Sato, N., Suzuki, Y., and Takeuchi, K.*, en: JSAE Review 23, p.259-264 (2002)

41. *Yun, J. and Isayev, A. I.*, Paper presented at the Rubber Division Meeting of American Chemical Society, 16-19 October(2001).
42. *Tukachinsky, A., Schworm, D., and Isayev, A. I.*, Rubber Chemistry and Technology 69, p.92-103 (1996)
43. *Suryanarayanan, B.*, Chemical Engineering World 29, p.57-60 (1994).
44. US Patent 4,104,205. (1978), *Novotny, D. and Marsh, R.*
45. *Levin, V. Y., Kim, S. H., Isayev, A. I., Massey, J., and vonMeerwall, E.*, Rubber Chemistry and Technology 69, p.104-114 (1996)
46. *Suryanarayanan, B.*, Chemical Engineering World 29, p.57-60 (1994).
47. *Fix, S. R.*, Elastomerics 112, p.38-40 (1980).
48. *Isayev, A. I., Chen, J., and Tukachinsky, A.*, Rubber Chemistry and Technology 68, p.267-280 (1995).
49. *Tukachinsky, A., Schworm, D., and Isayev, A. I.*, Rubber Chemistry and Technology 69, p.92-103 (1996).
50. US Patent 5284625 (1998), *Isayev, A. I. and Chen, J.*
51. *Levin, V. Y., Kim, S. H., Isayev, A. I., Massey, J., and vonMeerwall, E.*, Rubber Chemistry and Technology 69, p.104-114 (1996).
52. US Patent 5258413 (1993), *Isayev, A. I.*
53. *Tukachinsky, A., Schworm, D., and Isayev, A. I.*, Rubber Chemistry and Technology 69, p.92-103 (1996).
54. *Yashin, V. V. and Isayev, A. I.*, Rubber Chemistry and Technology 72, p.741- 757 (1999).
55. *Adhikari, B., De, D., and Maiti, S.*, Progress in Polymer Science 25, p.909-948 (2000).
56. *Adhikari, B., De, D., and Maiti, S.*, Progress in Polymer Science 25, p.909-948 (2000).
57. *Verbruggen, M. A. L., van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., van Duin, M., and Manuel, H. J.*, Rubber Chemistry and Technology 72, p.731-740 (1999).
58. *Olmsted III, J. and Williams, G. M.*, Chemistry: the molecular science, Wm.C. Brown, pp 407 (1997).
59. US2003013776 (2003), *van Duin, M., Noordermeer, J. W. M., Verbruggen, M. A. L., and van der Does, L.*

60. Mouri, M., Okamoto, H., Matsushita, M., Honda, H., Nakashima, K., Takeushi, K., Suzuki, Y., and Owaki, M., *International Polymer Science and Technology* 27, p.T/23-T/28 (2000).
61. Mouri, M., Sato, N., Okamoto, H., Matsushita, M., Honda, H., Nakashima, K., Suzuki, Y., and Owaki, M., *International Polymer Science and Technology* 27, p.T/12-T/16 (2000).
62. *Sato, N.*, Paper presented at the International Rubber Conference (IRC) proceeding. Seoul, Korea (1999).
63. Suzuki Y., Owaki, M., Mouri, M., Sato, N., Honda, H., and Nakashima, K., en: *Toyota Technical Review* 48, 1, p.53-57 (1998).
64. European Patent 0931809 A2 (28-7-1999), Matsushita, M., Mouri, M., Okamoto, H., Sato, N., Suzuki, Y., Owaki, M., Suzuki, N., Nakashima, K., Honda, H., Yoshida, T., and Takeuchi, K.
65. *Yun, J., Yashin, V. V., and Isayev, A. I.*, Paper presented at the Rubber Division Meeting , ACS, Pittsburgh (October 8-11, 2002)(2002).
66. *Jacob, C., De, P. P., Bhowmick, A. K., and De, S. K.*, *Journal of Applied Polymer Science* 82, p.3293-3303 (2001).
67. *Jacob, C., De, P. P., Bhowmick, A. K., and De, S. K.*, *Journal of Applied Polymer Science* 87, p.2204-2215 (2003).
68. *Jacob, C., De, P. P., Bhowmick, A. K., and De, S. K.*, *Journal of Applied Polymer Science* 82, p.3304-3312 (2001).
69. NTC 942, Plásticos. Métodos de ensayo para determinar las propiedades de Tensión de láminas Plásticas Delgadas.
70. DIN 53516, Determination of Abrasion Resistance.
71. ASTM D412. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension
72. ASTM D2240. Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness
73. ASTM D395. Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set
74. ASTM D573. Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven
75. ASTM D1646. Standard Test Methods for Rubber-Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)

76. ASTM D5289. Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters
77. D 1921 – 01. Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials.
78. ASTM E1131, Compositional Analysis by Thermogravimetric Analysis (TGA)
79. N Nakajima, Science and practice of rubber mixing p351 (Professor The University of Akron, 1999).
80. Struktol A. G., Advanced compounding strategies to avoid injection moulding pitfalls, A presentation for VKRT conference 7 12 2006.
81. The Vanderbilt rubber handbook, 13 ed, Robert F. Ohm, 1990, p171.
82. ASTM D792. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement
83. ICIPC, Seminario-Taller Internacional de tecnología del caucho 1996.
84. Diplomatura en Tecnología del caucho. Universidad EAFIT, 2002. Presentación el Ing. Alexander Hernández.
85. Castaño, Nelson. Curso básico en Tecnología del Caucho. Universidad de Antioquia. 2012.